



Rafael Hannula

LITIUMAKKUMATERIAALIT NYKYÄÄN JA TULEVAISUUDESSA

Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Kandidaatintyö
Tammikuu 2019

TIIVISTELMÄ

Rafael Hannula: Litiumakkumateriaalit nykyään ja tulevaisuudessa
Kandidaatintyö
Tampereen yliopisto
Teknis-luonnontieteellinen tutkinto-ohjelma
Pääaine: Fysiikka
Tarkastaja: Professori Jaakko Akola
Tammikuu 2019

Työssä käydään läpi nykypäivän ja tulevaisuuden akkumateriaaleja. Kirjallisuuskatsaus on ajankohtainen, sillä akkuteollisuus elää parhaillaan murrosta kohti suurempia ja halvempia energianvarastointiyksiköitä. Nykyiset kaupalliset akut käyttävät pääosin transitiometallioksidikatodia (TMO) ja grafiittianodia. Ko koonpanon vahvuutena on sen vakaus, koska elektrodit eivät koe suuria rakenteellisia muutoksia syklin aikana. Valitettavasti transitiometallioksidit ovat suhteellisen hintavia, minkä vuoksi moni suuremman mittakaavan sovellus ei ole kannattava. TMO/grafiitti-yhdistelmä on myös melko lähellä sen energiatiheydellisiä ylä-rajoja, joten kehitystä on odotettavissa pääosin pitkäikäisyyden saralla.

Energiatiheämpiä akkuja mahdollistavien materiaalien joukosta löytyy edullisia aineita kuten rikki ja pii. Nämä aineet kokevat reaktiosyklin aikana suuria tilavuudenmuutoksia (100%+), mikä altistaa akkua tuhoaville reaktioille. Passivointiin käytetään nanorakenteita, jotka sinänsä ovat lupaavia, mutta tällä hetkellä kalliita valmistaa.

Laskelmat raaka-ainevarojen riittävydestä osoittavat, että suhteellisen kannattavasti jalostettavissa olevia esiintymiä riittää luultavasti vähintään 30 vuodeksi, mikä antaa melko turvallisen aikapuskurin uusien energianvarastointimenetelmien ja akkukemioiden kehittelylle. Arvion lähtökohtana on autojen sähköistymisestä aiheutuva kysyntä.

Avainsanat: akku, anodi, diffuusio, elektrolyytti, energia, grafiittianodi, kannattavuus, katodi, koboltti, kysyntä, litium, materiaalit, piianodi, rikkikatodi, toimintaperiaate, transitiometallioksidi, varastointi

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

SISÄLLYSLUETTELO

1.	JOHDANTO	1
2.	AKKUTEKNOLOGIA NYKYÄÄN	3
2.1	Akkujen rakenne ja toimintaperiaate	3
2.2	Diffuusio	5
2.3	Nykypäivän anodimateriaalit	7
2.4	Nykypäivän katodimateriaalit	8
2.5	Elektrolyytit	10
2.5.1	Nestemäiset elektrolyytit	10
2.5.2	Kiinteät elektrolyytit	13
2.6	Litiumakkujen kestävyysominaisuudet	15
3.	SEURAAVAN SUKUPOLVEN AKUT	21
3.1	Akkujen kehitysstrategiat	21
3.1.1	Ominaisuudet	21
3.1.2	Strategiat	23
3.2	Tulevaisuuden anodit	24
3.2.1	Huokoinen hiili	25
3.2.2	Pii ja muut seosmetallirakenteet	27
3.2.3	Konversioanodit	31
3.3	Tulevaisuuden katodit	33
3.4	Materiaalien korvaaminen edullisemmilla vaihtoehdoilla	37
4.	AKKUJEN KANNATTAVUUS JA MATERIAALIT	39
4.1	Akkujen kannattavuus	39
4.1.1	Kannattavuus sähköverkoissa	39
4.1.2	Kannattavuus autoteollisuudessa	40
4.2	Akkujen potentiaalinen kysyntä	42
4.3	Valmistusmateriaalien saatavuus ja hinta	42
5.	YHTEENVETO	46
	LÄHTEET	48

KUVALUETTELO

Kuva 1. Globaali energiankulutus lähdekohtaisesti [1].

Kuva 2. Litiumakun toimintaperiaate [2]. Reproduced from (P. Roy and S. K. Srivastava, *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 2454) with permission from The Royal Society of Chemistry.

Kuva 3. Katodimateriaalien atomirakenteita [5].

Kuva 4. Arrheniuksen kuvaaja mallinnetusta $\text{Li}_{1.07}\text{V}_{0.93}\text{O}_2$ katodista [7].

Kuva 5. Testiartikkeleiden (Xia et al.) Coulombinen tehottomuus ja kapasiteetin heikkeneminen pitkäaikaisen kuormituksen tuloksena [15]. Reprinted from J. Xia, L. Ma, ja J. R. Dahn, "Improving the long-term cycling performance of lithium-ion batteries at elevated temperature with electrolyte additives", *Journal of Power Sources*, vsk. 287, ss. 377–385, 2015, Copyright (2015), with permission from Elsevier.

Kuva 6. Muutamien yleisten elektrolyyttisäaineiden Coulombinen tehottomuus [16]. Reprinted from D. Y. Wang, N. N. Sinha, R. Petibon, J. C. Burns, ja J. R. Dahn, "A systematic study of well-known electrolyte additives in LiCoO_2 /graphite pouch cells", *Journal of Power Sources*, vsk. 251, ss. 311–318, 2014. Copyright (2014), with permission from Elsevier.

Kuva 7. LiCoO_2 akkujen testaus, nopeudella 0,5C, lämpötilassa 25°C, jännitevälillä 2,75V–4,20V [20]. Reprinted from S. Saxena, C. Hendricks, ja M. Pecht, "Cycle life testing and modeling of graphi-te/ LiCoO_2 cells under different state of charge ranges", *Journal of Power Sources*, vsk. 327, ss. 394–400, 2016. Copyright (2016), with permission from Elsevier.

Kuva 8. NMC akkujen testaus 1C nopeudella, lämpötilassa 35°C, jännitevälillä 3,0V–4,2V [21]. Reprinted from M. Ecker ym., "Calendar and cycle life study of $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$ -based 18650 lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, Volume 248, p. 839–851, vsk. 248, ss. 839–851, 2014. Copyright (2014), with permission from Elsevier.

Kuva 9. Testipatterin kapasiteetin muutos latausnopeudelle 1C (NMC, Mn_2O_4 sekoitus) [22]. Reprinted from T. Waldmann, M. Wilka, M. Kasper, M. Fleischhammer, ja M. Wohlfahrt-Mehrens, "Temperature dependent ageing mechanisms in Lithium-ion batteries – A Post-Mortem study", *Journal of Power Sources*, vsk. 262, ss. 129–135, 2014. Copyright (2014), with permission from Elsevier.

Kuva 10. Monimuuttuja-analyysi NCA-akuille, akseleina lämpötila (temperature), huipujännite (voltage) ja latausnopeus (current) [23]. Reprinted from L. Su ym., "Identifying

main factors of capacity fading in lithium ion cells using orthogonal design of experiments”, Applied Energy, vsk. 163, ss. 201–210, 2016. Copyright (2016), with permission from Elsevier.

Kuva 11. *Poimintoja Su et al. tutkimuksen testitartikkeleista (NCA-katodi) [23]. Reprinted from L. Su ym., ”Identifying main factors of capacity fading in lithium ion cells using orthogonal design of experiments”, Applied Energy, vsk. 163, ss. 201–210, 2016. Copyright (2016), with permission from Elsevier.*

Kuva 12. *Eri anodimateriaalien potentiaali litiumiin nähden [27].*

Kuva 13. *Grafeenikäsittelyn vaikutus anodin syklinkestävyyteen [30].*

Kuva 14. *Polypyrrooli-nanoverkkojen testaus [31].*

Kuva 15. *Testitartikkeleiden syklinkestävyys 0,5C nopeudella [30].*

Kuva 16. *Grafiitti- (musta) ja grafeeni-Si 5 m-% (sininen) anodien vertailu, katodina kobolttioksidi [30].*

Kuva 17. *Tinaoksidi/hiilikomposiitti-anodin testaus (~1 C) [39]. Reprinted from Q. Tian, Y. Tian, Z. Zhang, L. Yang, ja S. Hirano, ”Facile synthesis of ultrasmall tin oxide nanoparticles embedded in carbon as high-performance anode for lithium-ion batteries”, Journal of Power Sources, vsk. 269, ss. 479–485, 2014. Copyright (2014), with permission from Elsevier.*

Kuva 18. *TiO₂:lla kapseloidun alumiinianodin testaus (1 C) [40].*

Kuva 19. *Typpiepäpuhtauksilla terästetyn grafeeni / Fe₂O₃-komposiitin testaus [41].*

Kuva 20. *Yang et al. kobolttifosfidianodien (vasen) ja Xu et al. rautasulfidianodien (oikea) syklinkestävyys. Reprinted with permission from (D. Yang ym., ”Synthesis of Cobalt Phosphides and Their Application as Anodes for Lithium Ion Batteries”, ACS Appl. Mater. Interfaces, vsk. 5, nro 3, ss. 1093–1099, helmi 2013 AND C. Xu ym., ”Controlled Soft-Template Synthesis of Ultrathin C@FeS Nanosheets with High-Li-Storage Performance”, ACS Nano, vsk. 6, nro 6, ss. 4713–4721, kesä 2012. Copyright 2012, 2013 American Chemical Society.*

Kuva 21. *Nikkelikobolttinitridianodin testaus, typellä doupatu versio oranssilla ja puhdas hiilinanoputki vihreällä [47].*

Kuva 22. *Wang et al. rikkikatodin testaus [49].*

Kuva 23. *Hiilellä vuorattujen Li₂S-partikkeleiden testaus [51].*

Kuva 24. Akkuja uusiutuvien tarpeisiin. Kuvassa Australiaan rakennettu akkukompleksi [59].

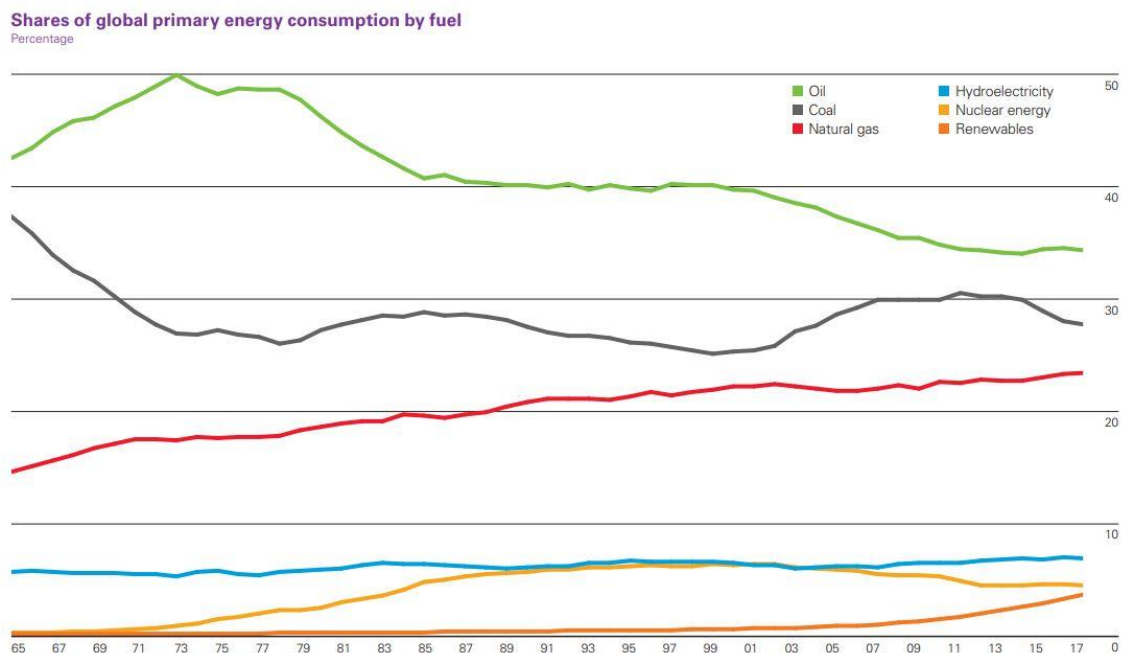
Kuva 25. Akkujen kestävyys Model S autoissa. Sinisellä yksittäiset datapisteet, punaisella trendiviiva [63].

LYHENTEET JA MERKINNÄT

C	Lataus- ja purkautumisnopeuden yksikkö. Kertoo kuinka monta latautumista/purkautumista tapahtuisi kyseisellä nopeudella tunnin aikana (1/h). Esim. 1C nopeudella akun lataamiseen tyhjästä täyteen kuluu 1h ja 0,5C nopeudella 2h.
CE	Coulombinen hyötysuhde eli latausenergian suhde purkautumisenergiaan. Kertoo mm. parasiittisten reaktioiden määrästä.
CVD	Chemical Vapour Deposition/Kemiallinen kaasufaasipinnoitus: Pinnoitettavaan kappaleeseen kohdistetaan yhtä tai useampaa kaasumaista ainetta, jotka reagoivat muodostaen pinnoituksen
NCA	Lyhenne nikkelin, koboltin ja alumiinin seoksesta koostuvalle katodille.
NMC	Lyhenne nikkelin, mangaanin ja koboltin seoksesta koostuvalle katodille.
SEI	Solid electrolyte interphase. Nimike anodin pinnalle muodostuvalle kiinteistä reaktiotuotteista muodostuvalle kerrokselle
Spesifinen energia	Akun energiatiheys massa- tai tilavuusyksikköä kohden.
Spesifinen teho	Kuinka paljon tehoa akku pystyy ulosmittaamaan/vastaanottamaan massayksikköä kohden ilman merkittäviä haitallisia muutoksia akun rakenteeseen.

1. JOHDANTO

Uusiutuvien osuus globaalista energiankulutuksesta vuonna 2017 oli 3,6% (poislukien vesivoima – kuva 1) [1]. Ehkäpä suurin uusiutuvien ongelma on niiden olosuhderiippuvainen tuottoteho. Esimerkiksi laajamittainen aurinkoenergian käyttö johtaa helposti ylikapasiteettiin päivällä/kesällä ja alikapasiteettiin yöllä/talvella. Täten uusiutuvat tarvitsisivat rinnalleen edullisen energianvarastointiratkaisun, jotta ne voisivat kasvaa maailman pääasialliseksi energianlähteeksi. Yksi potentiaalinen ratkaisu pulmaan on käyttää akkuja. Nykyisellään akut ovat vielä suhteellisen kallis varastointikeino, mutta pitkäikäisyyttä parantavien kehitysaskelien myötä niiden on mahdollista kilpailla mm. maakaasukäyttöisten säätövoimaloiden kanssa.



Kuva 1. Globaali energiankulutus lähdekohtaisesti. Suurimmasta pienimpään: öljy (vihreä), kivihiili (musta), maakaasu (punainen), vesivoima (sininen), ydinvoima (keltainen) ja muut uusiutuvat (oranssi) [1]

Akkujen kilpailuetu energiateollisuudessa on, että niiden hyötysuhde ei kärsi yksikkökoon pienentyessä. Tätä vastoin poltettavat energianlähteet tarvitsevat suuren ja laajoilla lämpötilaväleillä toimivan koneen, jotta niistä saataisiin maksimaalinen hyöty (myös hukkalämmön hyödyntäminen). Niinpä akut ovat ensimmäisenä valtaamassa markkina-

osuutta pienehköjä lämpövoimakoneita käyttävällä transportaatiosektorilla. Jo nyt sähköautojen kilometrikohtainen kokonaiskustannus on usein vastaavia öljykäyttöisiä autoja matalampi. Autoteollisuuden suuntaviivoja käsitellään tarkemmin luvussa 4.

Reitti kohti parempia akkuja on mutkikas. Nykyiset akkukemiat ovat energiatihedeltään melko lähellä niiden käytännöllistä ylärajaa eikä selkeää ja helppoa reittiä kapasiteetin kasvattamiseen ole. Korkeampia energiatihyksiä mahdollistavat aineet ovat käyttäytymiseltään ongelmallisia. Nämä hankaluudet voidaan jakaa karkeasti kahteen lajiin: (1) reaktiivisuus ja (2) suuret tilavuuden muutokset. Liiallisen reaktiivisuuden seurauksena akun aktiiviset aineet kuten litium sitoutuu inerttiin muotoon elektrodin pinnalle eikä täten ole enää käytettävissä pääasialliseen hapetus-, pelkistys sykliin. Suuret tilavuuden muutokset puolestaan aiheuttavat liiallista mekaanista stressiä, mikä tuhoaa elektrodien pinnoilla olevia passivoivia kerroksia, josta seurauksena nopea kapasiteetin lasku.

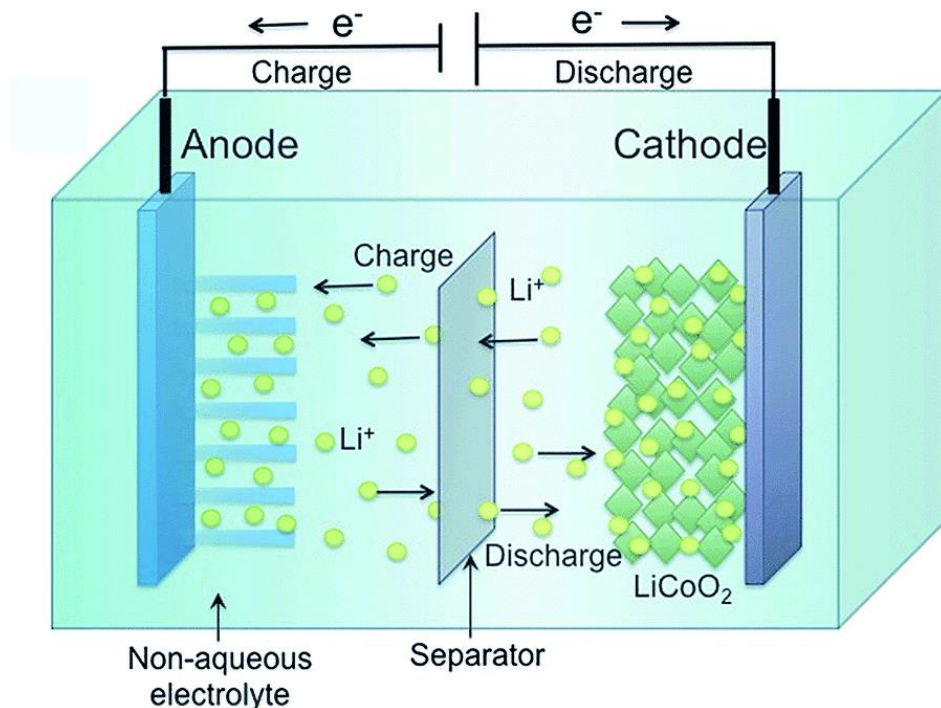
Nykyakkujen kehityksen kaksi pääharaa ovat vastaavasti (1) reagenssien passivointi haitallisten sivureaktioiden suhteen sekä (2) rakenteen vakauttaminen. Jokainen potentiaallinen katodi ja anodi tuo mukanaan omat passivointiin ja rakenteeseen liittyvät pulmansa. Tämän työn tavoitteena on käydä läpi erilaisia litiumin ympärille kehitettyjä materiaali-pareja sekä esitellä niihin liittyvää tutkimusaineistoa.

Luvussa 2 käsitellään nykyakkujen toimintaperiaate, rakenne, niissä käytettävät materiaalit sekä erilaisten käyttöparametrien vaikutusta akun pitkäikäisyyteen. Luvussa 3 käydään läpi akkujen tulevaisuudennäkymiä sekä analysoidaan akkukemioita koskevaa tutkimusaineistoa. Luvussa 4 tutkitaan litiumakkujen kysyntänäkymiä, potentiaalista hintakehitystä sekä mineraalivarantojen riittävyyttä. Luku 5 kokoaa yhteen litiumakkuteknologian suuntaviivat sekä esittelee työn pääasialliset havainnot.

2. AKKUTEKNOLOGIA NYKYÄÄN

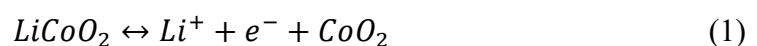
2.1 Akkujen rakenne ja toimintaperiaate

Pohjimmiltaan akku on väline, johon voi varastoida sähköenergiaa myöhempää käyttöä varten. Akkua ladattaessa tai kuormitettaessa sen sisällä tapahtuu reversiibeli prosessi, jossa varauksenkuljettajat liikkuvat navalta toiselle. Käytännössä mikä tahansa kemiallinen prosessi, jossa tämä energiasykli on mahdollinen, käy akusta. Tässä luvussa käsitellään kuitenkin ainoastaan yleisesti käytössä olevia litiumakkuja, jotka kaikki perustuvat interkalaatioon eli prosessiin, jossa litiumionit sitoutuvat kiinteisiin isäntärakenteisiin. On kuitenkin myös konversiorakenteisia akkuja, joissa aineet rikkovat ja yhdistelevät kemiallisia sidoksia aiheuttaen jatkuvia muutoksia kiderakenteessa. Niitä käsitellään myöhemmissä luvuissa.



Kuva 2. Litiumakun toimintaperiaate: ladattaessa litiumionit sitoutuvat anodille (grafiitti) ja purkautuessa katodille (LiCoO_2). Separattori päästää litiumionit lävitseen, mutta estää suoran kontaktin elektrodien välillä. [2]

Akut muodostuvat katodista (esim. LiCoO_2), anodista (esim. grafiitti) ja elektrolyytistä. Akkuun ladataan energiaa hapettamalla metalli-ioneja (esim. litium) katodilla, josta ne siirtyvät pelkistymään anodille (kuva 2). Akun vapauttaessa energiaa prosessi on päinvastainen eli litiumionit hapettuvat anodilla ja pelkistyvät katodille. LiCoO_2 -katodin ja grafiittianodin tapauksessa hapetus- ja pelkistysreaktiot ovat seuraavanlaiset:



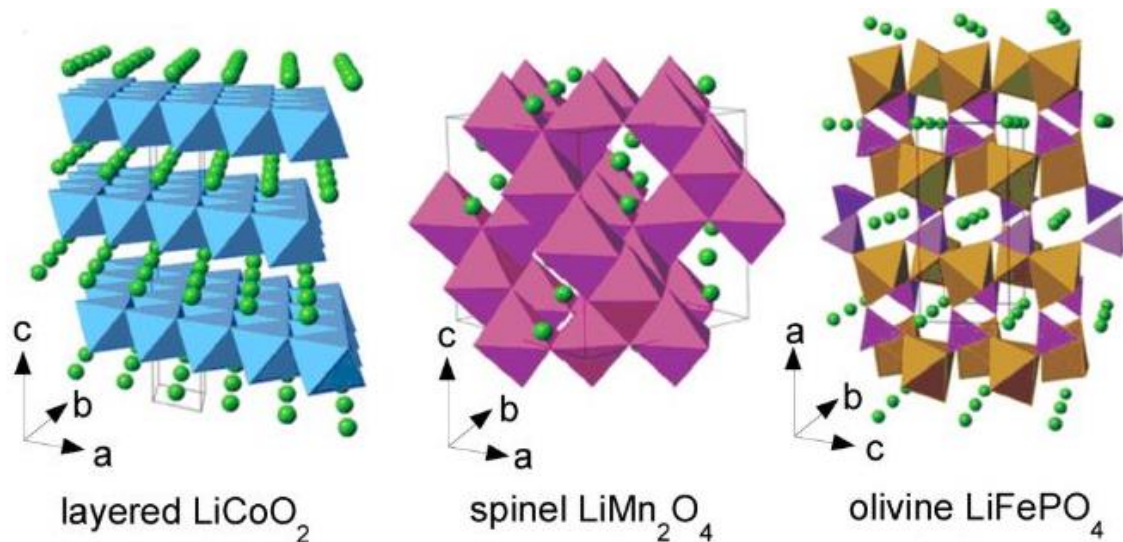


Napojen välillä oleva elektrolyytti (esim. 1,5 molaarinen $LiPF_6$ liotettuna orgaanisiin karbonaatteihin) sallii ionien liikkeen, mutta eristää elektronit, jolloin niiden on kuljettava virtapiirin kautta. Elektrodien välillä on puoliläpäisevä kalvo (esim. polyetyleenä), joka estää kontaktin katodin ja anodin välillä sallien kuitenkin ionien liikkeen. Molemmat elektrodit ovat kosketuksissa metalliseen varauksenkerääjään, joka anodilla on tyypillisesti kuparia ja katodilla alumiinia.

Katodi, anodi ja elektrolyytti voidaan rakentaa erilaisista aineista, ja näiden osasten keskinäinen optimointi on akkukehityksen ydinasia. Lisäksi tulee kehittää vakaa rakenne, joka ei ole altis oikosuluille eikä suorituskyvyn nopealle romahdukselle. Esimerkiksi liian tiivis grafiittianodin rakenne saattaa tuhota akun toimintakyvyn ennenaikaisesti, koska anodille ja katodille muodostuvat kerrostumat saattavat tukkia litiumin diffuusioreittejä. Väljempi rakenne taas altistaa akkua tarpeettomille parasiittisille reaktioille nopeuttaen kapasiteetin menetystä. [3]

Tyypillinen nykypäivän akku rakentuu litiumkobolttioksidikatodista ($LiCoO_2$), grafiittianodista ja $LiPF_6$ -elektrolyytistä. $LiCoO_2$ -akussa anodi ja katodi ovat mikroskooppiselta rakenteeltaan päällekkäin järjestyneitä tasoja, joiden välit toimivat litiumioneille energeettisesti edullisina sitoutumispaikkoina. Litiumionit liikkuvat akun varaustilan mukaisesti näiden tasojen välillä. Tavoitteena on saavuttaa mahdollisimman hyvä Coulombin hyötysuhde, joka kertoo akusta vapautuvan energian suhteen varastoituun energiaan nähden. Prosessi ei ole häviötön, vaan akussa tapahtuu myös parasiittisia reaktioita. Osittain näiden akkua tuhoavien reaktioiden vaikutus on positiivinen, sillä niiden reaktiotuotteena syntyy passivoiva SEI-kerros (solid electrolyte interphase), joka vähentää akun reaktiivisuutta. Akkuja tuottavilla tehtaila on yleensä jonkinlainen akun kuormitusprosessi, jolla pyritään optimoimaan SEI-kerroksen rakenne [3].

Kaikki katodi- ja anodimateriaalit eivät kuitenkaan järjesty päällekkäisiksi tasoiksi, vaan esimerkiksi mangaanioksidissa litiumionit asettuvat tetraedrimäisesti ja rautafosfaatissa jonomuodostelmaan (kuva 3). Tasoiksi järjestyneet katodityypit tarjoavat korkeimmat teoreettiset energiatiheddet, ja täten ne muodostavat valtaosan litiumakkumarkkinasta. Useiden tasomaisesti järjestyneiden katodien (mm. CoO_2 , MnO_2 , NCA, NMC) teoreettinen energiatiheys on noin 280 mAh/g (~3,7 V), kun taas vastaavasti Mn_2O_4 :lla ja $FePO_4$:lla vain 148 mAh/g (4,1 V) ja 170 mAh/g (3,4 V) [4].



Kuva 3. Katodimateriaalien atomirakenteita [5]

Yksi litiumin merkittävistä eduista muihin alkuaineisiin nähden on sen korkea pelkistymispotentiaali. Niinpä litumpohjaisilla kennoilla on suurempi jännite kuin vastaavanlaisilla natriumakuilla. Litium on myös kolmanneksi kevyin alkuaine, ja täten sen ionisäde on pieni verrattuna muihin alkalimetalli-ioneihin. Näistä syistä litiumilla on korkea energiatiheys sekä massan että tilavuuden suhteen tarkasteltuna. Korkeammin varautuneet ionit (esim. Mg) kykenevät tarjoamaan vielä suuremman varaustiheyden, mutta niiden diffuusionopeus kiinteissä elektrodeissa on paljon litiumia hitaampi, ja juuri diffuusionopeus on yleensä akun lataus- ja purkautumisnopeutta rajoittava komponentti [4].

2.2 Diffuusio

Tutkikaamme diffuusionopeutta lämpötilan funktiona ja sen vaikutuksia akun toimintaan. Reaktionopeutta kuvaa Arrheniuksen yhtälö, joka voidaan kirjoittaa:

$$D_{Li} = A e^{-\frac{E_a}{k_B T}}, \quad (3)$$

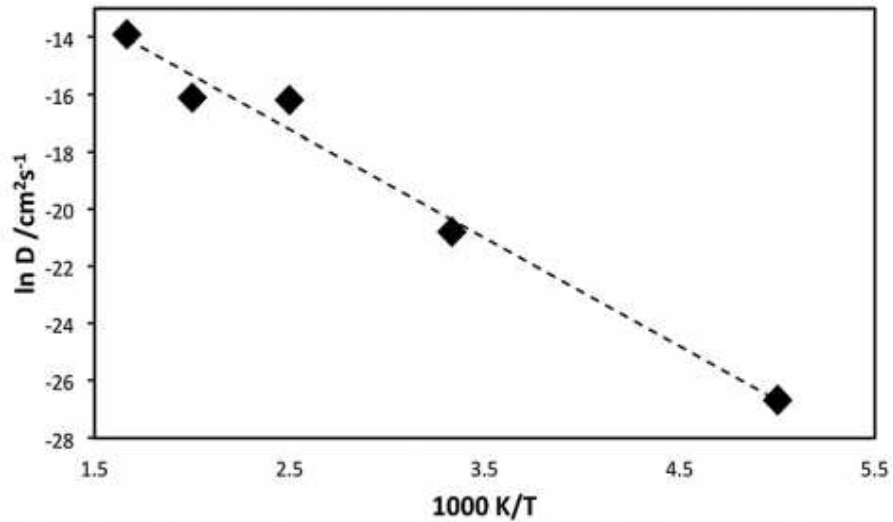
missä D_{Li} on litiumin diffuusiivisuus, A on esieksponentiaalinen vakio, E_a on aktivoitumisenergia, T on absoluuttinen lämpötila ja k_B Boltzmannin vakio. Otetaan yhtälöstä luonnollinen logaritmi, jolloin saadaan

$$\ln(D_{Li}) = -\frac{E_a}{k_B} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln(A). \quad (4)$$

Kun diffuusiokertoimen ja lämpötilan välinen riippuvuus tunnetaan, niin litiumin aktivoitumisenergia on ratkaistavissa.

Wang et al. tutkivat litiumin diffuusiota $LiCoO_2$ -katodissa käyttäen argonilla täytettyä mikrokalorimetriä. Mittaustulokset asetettiin kuvaajaan ja sovitteen kulmakertoimesta he saivat litiumin aktivoitumisenergiaksi $E_a = \frac{88,87 \text{ kJ}}{\text{mol}} = 0,9193 \text{ eV}$. [6]

Vertailukohtana kobolttioksidille Panchmatia et al. mallinsivat $Li_{1.07}V_{0.93}O_2$ vanadiinioksidia [7], jolla on perinteisiin katodeihin nähden korkeampi spesifinen energia (purkautumis-/latautumisnopeus). He käyttivät tietokonesimulaatioita, joiden perusteella he arvioivat diffuusiivisuuden arvoksi $D_{Li} = 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (300 K). Tälle katodimateriaalille ei ole kokeellista diffuusiivisuusdataa, johon laskelmoitua arvoa voisi verrata, mutta se vastaa yleisten transitiometallioksidikatodien, kuten $LiMnO_2$ ja $LiNiO_2$ kokeellisesti mitattuja diffuusiivisuuden arvoja, jotka liikkuvat 10^{-8} ja 10^{-11} välillä [8]. Kuvaajan (kuva 4) kulmakertoimesta he saivat litiumin aktivoitumisenergian arvoksi $E_a = 0,32 \text{ eV}$, joka on odotetusti huomattavasti matalampi kuin kobolttioksidilla.



Kuva 4. Arrheniuksen kuvaaja mallinnetusta $Li_{1.07}V_{0.93}O_2$ katodista [7]

Myös grafiitin diffuusiivisuutta on tutkittu ja esimerkiksi Persson et al. käyttämät simulaatiot laskivat diffuusiivisuudeksi $10^{-6} - 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, kun litiumionit liikkuvat tason suuntaisesti ja $10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ niiden liikkeessä kohtisuorasti tason suhteen [9]. Tämä vastaa kokeellisia tuloksia, missä anodin tasomaisen diffuusion on huomattu olevan paljon katodilla tapahtuvaa diffuusiota nopeampaa.

Diffuusion hitaus tulee merkittäväksi myös käytettäessä kiinteitä elektrolyyttejä, sillä niiden johtavuusominaisuudet ovat paljon nestemäisiä elektrolyyttejä ($\sigma \approx 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) heikkommat. Moni niistä tarvitsisi yli 50 celsiusasteen lämpötilan, jotta johtavuusominaisuudet nousisivat kohtuulliselle tasolle. Uusia kehittyneempiä kiinteitä elektrolyyttejä kehitetään kuitenkin kaiken aikaa ja esimerkiksi Kamaya et al. esittelemä $Li_{10}GeP_2S_{12}$ kykenee huoneenlämmössä jopa nestemäisiä elektrolyyttejä parempaan johtavuuteen [10].

Tämän, kuten monen muunkin kiinteän elektrolyytin ongelmana on kuitenkin korkeahko hinta. Erityisesti germanium on liian kallista suuren skaalan tuotantoon. Syklinkestävyys vaatii myös lisäkehitystä, sillä parhaat tämän hetken kiinteäelektrolyyttiset akut menettävät 25% kapasiteetistaan jo n. 500 syklin aikana (CoO_2 -katodi) [11].

2.3 Nykypäivän anodimateriaalit

Anodimateriaalina käytetään tällä hetkellä lähes yksinomaan grafiittia. Grafiitilla saadaan rakennettua vakaa rakenne, joka mahdollistaa litiumionien nopean liikkeen anodin kato-
din välillä ilman suuria kemiallisia muutoksia. Grafiitin huonona puolena on, että yhtä litiumionia kohden rakenteessa on 6 hiiliatomia, joka ei ole akun energiatheyden kan-
nalta optimaalista.

Kehitteillä olevat piihin perustuvat anodit kykenevät teoriassa paljon suurempiin kapasi-
teetteihin, sillä yksi piiatomi kykenee sitomaan useita litiumatomeja. Tämä sitomiskyky
on samalla piin suurin heikkous. Sen voimakas laajeneminen ja supistuminen aiheuttaa
suurta stressiä anodin SEI-kerrokseen. Ratkaisuksi on esitetty esimerkiksi grafeeniraken-
teita, joihin piiatomeja voitaisiin kiinnittää sopivalle etäisyydelle minimoiden näiden vä-
lisestä vuorovaikutuksesta aiheutuvat strukturaaliset häiriöt. Piin kristallirakenne kyke-
nee sitomaan, jopa 4,4 litiumionia per atomi ja tilavuuden muutos on prosessissa jopa
320%. Vertailukohtana grafiittianodin ja $LiCoO_2$ kato-
din tilavuus elävät vastaavasti noin
10% ja 3%. [4]

Toinen kehitteillä oleva vaihtoehto, joka on päätynt jo teolliseenkin käyttöön, on sekoit-
taa pieni määrä piitä grafiittirakenteeseen. Tällä tapaa vankka piin ympärillä oleva ra-
kenne minimoi laajenemisesta ja supistumisesta aiheutuvia ongelmia. Kapasiteetin nos-
tamiseksi piitä halutaan tietysti käyttää niin paljon kuin mahdollista, kunhan se ei tuhoa
rakennetta ja täten nopeuta akun kapasiteetin menetystä.

Grafiitin ja piin ohella kolmas kaupallisessa käytössä oleva anodi on litiumtitanaatti
 $Li_4Ti_5O_{12}$, jonka suurin etu on lähes ikuinen kestävyys (10 000+ sykliä). Ensinnäkin
LTO rakenteen tilavuus elää vain n. 0,2% syklien aikana. Toiseksi LTO:lla on korkeahko
potentiaali (~1,55 V) litiumiin nähden, jonka seurauksena akun kokonaisjännite (~2,3 V)
on grafiittipohjaisia akkuja (~3,7 V) matalampi. Matalan jännitteen myötä anodilla ei ta-
pahdu juuri lainkaan parasiittisia reaktioita, mutta se tarkoittaa myös alhaisempaa ener-
giatiheyttä. LTO akkujen käytännön energiatheydet ovat korkeimmillaan jonkin verran
yli 100 Wh/kg, joka jää tyypillisistä grafiittiakuista (esim. Tesla 270 Wh/kg) [12], [13].

Lähes ikuisen kestävyuden ohella LTO:lla on muita vahvuuksia, kuten erinomainen kyl-
män kestävyys, mekaanisen stressin sieto (turvallisuus) sekä korkea spesifinen energia.
Niinpä LTO on paras vaihtoehto joihinkin tiettyihin käyttökohteisiin, kuten avaruussatel-
liitteihin. Ominaisuuksien puolesta LTO-akuille olisi laajempaaakin käyttöä, mutta niiden
korkeahko hinta rajoittaa kannattavuutta.

2.4 Nykypäivän katodimateriaalit

Katodimateriaaleja on kahta tyyppiä. On interkalaatio- sekä konversiokatodeja. Kuten aikaisemmin todettua, niin interkalaatiomekanismeissa katodi on kiderakenne, jonka väleihin positiiviset ionit asettuvat. Konversiokatodeissa taas kemiallisia sidoksia syntyy ja rikkoutuu syklien aikana.

Merkittävimmit interkalaatiomekanismeja hyödyntävät aineet ovat transitiometallioksideja tai polyanioneita. Tyypillisiä akuissa käytettäviä transitiometalleja ovat koboltti, nikkeli, mangaani, rauta ja titaani. Transitiometalleja on myös yhdistelty muiden happiryhmän aineiden kuten rikin kanssa. Esimerkiksi $LiTiS_2$ esiintyi 90-luvulla edukseen hyvän syklinkestävyyden ansiosta, mutta jäi jälkeen energiatiheudessa. Katodit ovat nykyisellään merkittävin akun energiatheyttä rajoittava tekijä, sillä niiden kapasiteetti grammaa kohden on noin kaksi kertaa alhaisempi kuin anodissa käytettävällä grafiitilla. Niinpä kehitysaskleet katodeissa näkyisivät lopputuotteissa korostetusti. Edistyneiden katodikemioiden vakauttaminen on kuitenkin osoittautunut anodien vastaavaa pulmaa haastavammaksi.

Transitiometallioksidikatodi on nykypäivän katodivaihtoehtoista yleisin ja useimpiin sovelluksiin myös suorituskykyisin. Valitettavasti ne ovat myös suhteellisen kalliita ja kysynnän noustessa alttiita nopeille hintojen muutoksille. Resurssimielessä moni transitiometalli ei myöskään pidemmän päälle riitä, jos tavoitteena on esimerkiksi kaikkien uusien autojen sähköistäminen.

Transitiometallit tarjoavat suhteellisen hyvän energiatheyden (joskin moninkertaisesti heikomman kuin esim. rikki), kohtuullisen lataus- ja purkautumisnopeuden ja hyvän syklinkestävyyden. Heikkoja kohtia löytyy mm. termisestä suoritus- ja tasapainokyvystä sekä akun herkkyydestä korkeille ja matalille jännitteille. Esimerkiksi $LiCoO_2$ akku menettää kokonaiskapasiteettiaan paljon nopeammin, jos se altistetaan täysille latauksille (4,2 V) sen sijaan, että lataaminen katkaistaisiin alhaisemmassa kuten 4,0 V (~75%) jännitteessä. Lisäksi, jos $LiCoO_2$ akun jännite ylittää 4,2 V, niin katodin kiderakenteessa alkaa tapahtua peruuttamattomia akun suorituskykyä heikentäviä muutoksia. Nopein tuhoutuminen tapahtuu, kun molemmat heikkoudet myötävaikuttavat keskenään eli esim. sekä akun jännite että lämpötila ovat korkeita samanaikaisesti. Lisäksi, jos katodi lämpee liiaksi niin se alkaa vapauttamaan happea eksotermisesti, mikä saattaa johtaa lämpökarkaamiseen ja sitä kautta akun syttymiseen.

Jännitteen ylä- ja alarajoja kontrolloidaan litiumakussa olevalla piirillä, joka keskeyttää latauksen/purkautumisen, kun tietty kynnysjännite ylitetään (tyypillisesti 3,0 V - 4,2 V). Lämpötilaherkkyyttä tai sen vaikutuksia pyritään minimoimaan lisäämällä akkuun elektrolyyttiin tiettyjä lisäaineita ja/tai ympäröimällä akut lämmönsäätelyjärjestelmällä.

Koboltti on perinteisesti ollut transitiometalleista suosituin vaihtoehto, sillä kobolttioksidi on mekaanisesti ja kemiallisesti monia muita vaihtoehtoja vakaampi. Koboltti on kuitenkin melko kallista ison mittakaavan sovelluksiin, kuten autoihin. Yksi ratkaisu on korvata koboltti sitä kolme kertaa halvemmalla nikkelillä. Esimerkiksi $LiNiO_2$:lla on kobolttioksidia vastaava kristallirakenne sekä energiatiheys. Ongelmana on, että kuormitettaessa nikkeli-ioneilla on tendenssi täyttää litiumin sitoutumislokaatioita sulkien litiumin käytämiä diffuusiokäytäviä johtaen kapasiteetin menetykseen. Nikkeli on myös termisesti epästabiilimpi kuin koboltti. On kuitenkin huomattu, että nikkelirakenne stabiloituu, jos siihen lisätään jonkin verran kobolttia [4]. Kolmantena komponenttina käytetään usein pientä määrää alumiinia termisen tasapainokyvyn ja elektrokemiallisen suorituskyvyn parantamiseksi. Tämä NCA ($LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$) katodi yltää samaan energiatihyyteen kuin $LiCoO_2$, mutta on sitä huomattavasti edullisempi. NCA on suosittu katodimateriaali ja esimerkiksi Tesla käyttää autoissaan yksinomaan NCA-sekoitusta.

Muista transitiometalleista lähinnä mangaani kykenee yhtä korkeaan energiatihyyteen kuin nikkeli ja koboltti. Mangaani on maankuoressa nikkeliä ja kobolttia yleisempi, edullisempi sekä vähemmän toksinen. Mangaani kuitenkin kärsii kahdesta suuresta puutteesta. Mangaanin tasomainen kristallirakenne (MnO_2) pyrkii muuttumaan syklien aikana energialöyhempään tetrahedrimäiseen Mn_2O_4 muotoon. Muodonmuutos myös rikkoo elektrodin pinnalle muodostunutta passivoivaa SEI-kerrosta johtaen jatkuvaan litiumkatoon ja sitä kautta kapasiteetin laskuun. Toinen ongelma on, että mangaani liukenee pienessä määrin akuissa käytettäviin elektrolyyttiliuoksiin. Vapaa mangaani epätasapainottaa grafiittianodilla olevaa SEI-kerrosta, mikä johtaa nopeaan kapasiteetin menetykseen. Lisäksi nämä kapasiteettia heikentävät mekanismit kiihtyvät voimakkaasti korkeammissa lämpötiloissa, mikä entisestään heikentää kannattavuutta reaaliolosuhteissa. [4]

Mangaanirakennetta voidaan vahvistaa sekoittamalla siihen kobolttia ja nikkeliä. Sekoituksesta on olemassa erilaisia versioita, mutta perinteinen NMC koostumus sisältää kaikkia metalleja samassa suhteessa ($LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}$). NMC jää hieman energiatihyydessä jälkeen NCA:sta, mutta se kestää jonkin verran korkeampia purkautumis-/latausnopeuksia. Pelkän katodin koostumuksesta ei voi kuitenkaan vetää suurempia johtopäätöksiä akun suorituskyvystä, sillä erilaiset doping, pinnoitus ja elektrolyyttiratkaisut saattavat muuttaa akun ominaisuuksia valtavasti erityisesti kestävyysosalta.

Toinen interkalaatiomekanismiin perustuva katodikemia on polyanionit (XO_4)³⁻, missä X on tyypillisesti fosfori (P) tai rikki (S). Yleisin polyanionikatodi on rautafosfaatti ($LiFePO_4$). Sen käyttöä puoltaa erityisesti raaka-aineiden yleisyys maankuoressa. Rautafosfaatin lisäksi on kokeiltu monia muita polyanioneita, kuten $Li_3V_2(PO_4)_3$, joka pystyy purkautumaan nopeasti korkealla hyötysuhteella. Polyanionit kuitenkin jäävät energiatihyydessä kobolttioksidikemioista selvästi jälkeen (n. 40%), mikä pienentää kehityksen kannustimia. [4]

2.5 Elektrolyytit

Akkuja luokitellaan katodi-/anodiparien mukaan, mutta myös elektrolyytti on ratkaisevassa osassa. Elektrolyytin funktio on johtaa ioneja, mutta eristää elektronit. Tämän tehtävän ohella elektrolyyteillä pyritään vaikuttamaan mm. akun kapasiteettia heikentävien reaktioiden määrään, eikä syytä sillä pienet muutokset elektrolyytin koostumuksessa saattavat pidentää tai lyhentää akun käyttöikää rajusti.

Elektrolyyttejä on sekä nestemäisiä että kiinteitä, mutta niiden ominaisuudet sekä potentiaaliset kehityspotut eroavat suuresti toisistaan, ja täten ne on syytä käsitellä erikseen. Fundamentaalisena erona on, että nestemäiset elektrolyytit koostuvat orgaanisista karbonaateista, kun taas kiinteät elektrolyytit ovat epäorgaanisia yhdisteitä. Nykyakuissa käytetään lähes pelkästään nestemäisiä elektrolyyttejä, niiden edullisemman hinnan sekä paremman johtavuuden vuoksi.

2.5.1 Nestemäiset elektrolyytit

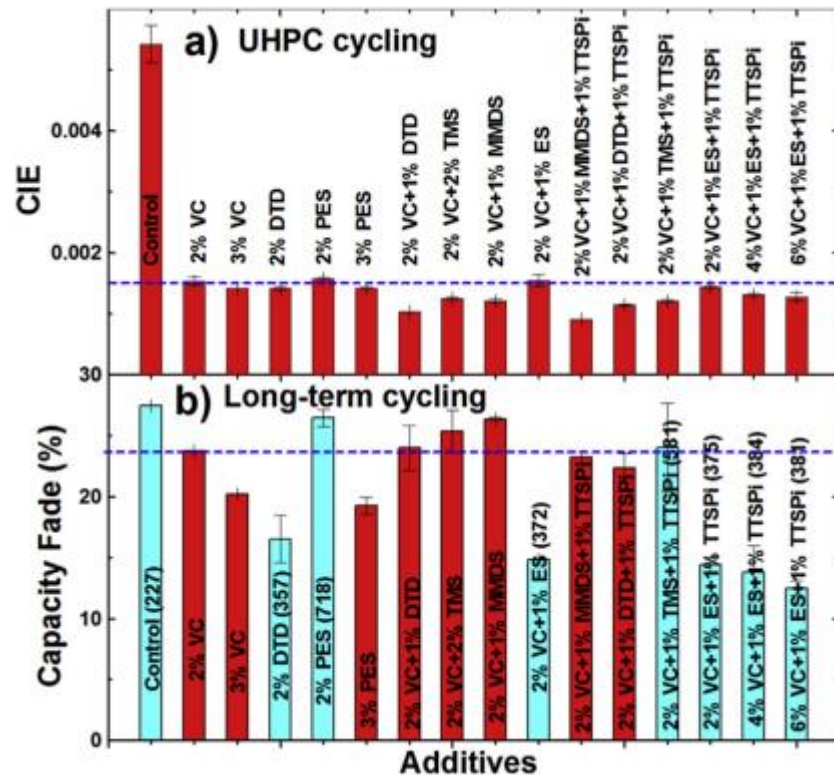
Nestemäisten elektrolyyttien pohjana on 1,0-1,5 M $LiPF_6$ (varauksenkuljettajaksi ja estämään katodimetallin hapettumista) liuotettuna orgaanisiin karbonaatteihin, kuten etyleenikarbonaattiin (EC), dimetyylikarbonaattiin (DMC), dietyylikarbonaattiin (DEC) ja/tai etyylimetyylikarbonaattiin (EMC). Tavanomaisesti karbonaateista tehdään jonkinlainen seos, jotta saadaan hyödynnettyä niiden eriäviä ominaisuuksia. Esimerkiksi EMC parantaa matalan lämpötilan suorituskykyä, kun taas EC muodostaa erityisen hyvän passiivikerroksen anodille. [3], [14]

Orgaanisiin karbonaatteihin sekoitetaan myös lisäaineita. Lisäaineiden valintaprosessi on elektrolyyttitutkimuksen hämärä osa-alue, jossa tutkimus perustuu yleensä suureen määrään sokeita kokeiluja. Tästä onkin tullut miljardien dollarien arvoinen teollisuudenala. Eikä ihme, sillä lisäaineiden kehittäminen on avainasemassa sekä nykyisten kemioden parantamisessa että uusien kemioden, kuten Li-S ja Li-O mahdollistamisessa. [15]

Johtuen etsimisprosessin resurssi-intensiivisyydestä parhaiden elektrolyyttisekoitusten koostumukset ovat salaisia. Yleisessä tiedossa on kuitenkin joitain lisäaineita, joilla tiedetään olevan dramaattinen kestävyyttä parantava vaikutus. Yksi eniten tutkituista lisäaineista on vinyleenikarbonaatti (VC), joka näyttäisi vähentävän elektrolyytin hapettumista elektrodille, etenkin korkeissa lämpötiloissa. [3]

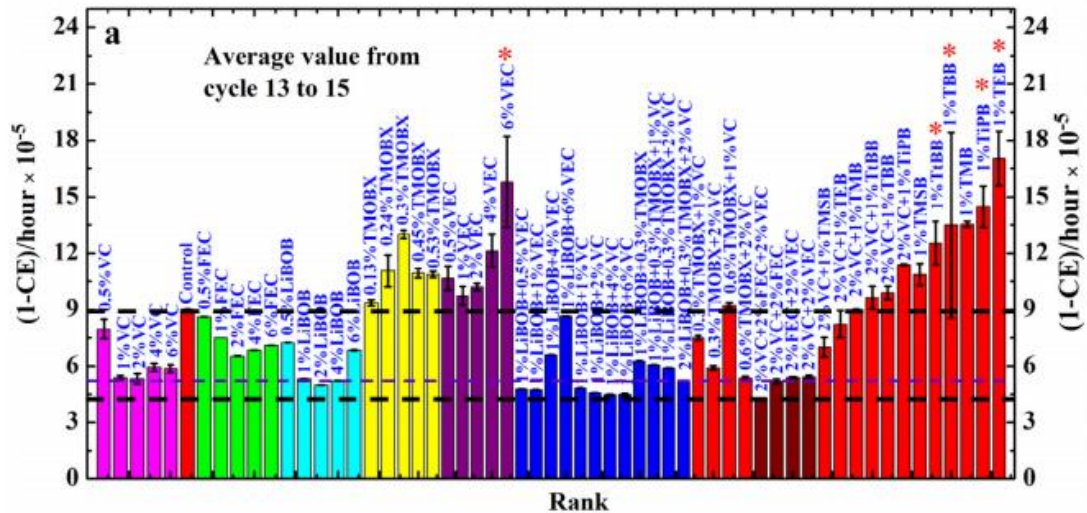
Xia et al. vertailivat eri lisäaineilla varustettujen NMC akkujen suorituskykyä 1000 syklin aikana (kuva 5) [15]. Kokeessa käytettiin 0,4 C nopeutta ja 55 °C lämpötilaa. Testissä käytettyjen lisäaineyhdistelmien Coulombiset hyötysuhteet mitattiin UHPC (ultra high precision charger) laitteella (40 °C, 0,05 C). Tavallisesti mitä parempi on akun Coulombinen hyötysuhde (CE), sen vähemmän syklin aikana tapahtuu parasiittisia reaktioita ja sitä kestävämpi akku todennäköisesti on. Tässä tapauksessa UHPC mittausta suoritettiin

huomattavasti matalammassa lämpötilassa kuin pääasiallinen testaus, mikä vaikuttanee UHPC:sta saatavien tulosten heikkoon korrelaatioon todelliseen kestävyYTEEN nähden. Osa testin akuista poistettiin kesken testauksen niiden heikon suorituskyvyn vuoksi (siniset pylväät). SykliEN määrä keskeyttämishetkellä on ilmoitettu suluissa.



Kuva 5. Testiartikkeleiden (Xia et al.) Coulombinen tehottomuus (ylhäällä) ja kapasiteetin heikkeneminen pitkäaikaisen kuormituksen tuloksena (alhaalla) [15]

Huomionarvoista on kuinka tutkimuksen kontrolliakut, joissa ei käytetty lisäaineita, menettivät yli 25% kapasiteetistaan ensimmäisen 200 syklin (~1,5 kk) aikana. Yhden lisäaineen käyttämisen myötä (VC tai PES - propeeni sulfonaatti) akku kuitenkin säilytti 80% käytettävissä olevasta kapasiteetistaan 1000 syklin (~7 kk) aikana. Tässä tutkimuksessa käytettyjen lisäaineiden väliltä ei löydetty akun suorituskykyä parantavia synergiaetuja, mutta yleensä parhaiden lisäaineyhdistelmien takana on jonkinlainen synergia. Näitä kemiallisia mekanisme ja on vaikea ennustaa ja niinpä sokkotestaus on usein ainoa keino synergioiden löytämiseksi [3].



Kuva 6. Joidenkin yleisten elektrolyyttisäaineiden Coulombinen tehottomuus (LiCoO_2 /grafiitti – akku) [16]

UHPC on hyvä metodi vaihtoehtojen karsimiseksi. Hyvä Coulombinen hyötysuhde ei suoraan tarkoita erinomaista käytännön kestävyttä, mutta huono CE on merkki kestävyiden heikkoudesta. Esimerkiksi Wang et al. suorittivat laajahkon analyysin joidenkin yleisten lisäaineiden vaikutuksesta Coulombiseen hyötysuhteeseen (kuva 6) [16]. Moni kokeessa testatuista vaihtoehtoista osuu lähelle toisiaan eikä niiden välisistä suorituskykyeroista voi tämän perusteella vetää johtopäätöksiä. Tutkimus kuitenkin osoittaa, että mitkä lisäaineyhdistelmät ovat todennäköisesti hedelmällisiä kandidaatteja tarkemmalle tutkimukselle.

Käytännössä kaikki hyvät akut nykyään käyttävät yleisiä elektrolyytin hapettumista vähentäviä lisäaineita, kuten vinyleenikarbonaattia. Pulma onkin kehityksen jatkamisessa edelleen. Osittainen ratkaisu on pyrkiä kehittämään tietoutta kapasiteettia tuhoavista mekanismeista. Yksinkertaisin keino lienee kuvata elektrodia elektronimikroskoopilla tuhoutumisen eri vaiheissa. Kerätyn tiedon perusteella vaikuttaisi, että merkittävin suorituskyvyn laskuun johtava mekanismi on kiinteiden reaktiotuotteiden kasaantuminen anodille (SEI) [3]. Nämä reaktiotuotteet vähentävät anodin huokoisuutta ja pahimmillaan saattavat tukkia litiumin diffuusioreitit, mikä johtaa metallisen litiumkerroksen muodostumiseen ja nopeaan kapasiteetin menetykseen. Akkujen valmistajat ovat varustautuneet tämän riskin varalle käyttämällä tarpeeksi huokoista grafiittia. Huokoisempi rakenne kuitenkin tarkoittaa suurempaa reaktiivisuutta, joten tavoitteena on löytää sopiva välimaasto.

Huokoisuuden tasosta riippumatta grafiitti elää syklin aikana n. 10% tilavuuden suhteen, mikä hieman rikkoo anodin pinnalle kasaantuneiden reaktiotuotteiden muodostamaa pinnoitetta (SEI). Halkeamat SEI:ssä reagoivat elektrolyytin kanssa, mikä johtaa kerroksen vähittäiseen kasvuun [4]. Tutkimuksista on saatu selville, että SEI koostuu suuremmaksi osin litiumoksidista (LiO_2), litiumfluoridista (LiF), litiumkarbonaatista (Li_2CO_3), semi-

karbonaateista ($ROCO_2Li$) sekä polyolefineistä. Suhteelliset määrät näiden aineiden välillä riippuu orgaanisten karbonaattien välisestä seossuhteesta, sekä käytettävistä lisäaineista. [3] Tavoitteena on luonnollisesti kehittää mahdollisimman kestävä SEI.

Elektrolyytin hapettumiseen ja SEI:hin vaikuttavat aineet ovat ehkä merkittävän lisäainekategoria. Osa lisäaineista ei kuitenkaan pyri parantamaan akkua sinänsä, vaan nopeuttamaan valmistusprosessia. Jotkin valmistusta helpottavat lisäaineet saattavat päinvastoin heikentää akun kestävyyttä. Tyypillinen esimerkki on trietyylifosfaatti, jonka tehtävänä on nopeuttaa elektrolyytin integroitumista huokoisiin elektrodihin (wetting agent). Kolmantena lisäainekategoriana mainittakoon impedanssin pienentäjät (esim. trimethoxyboroxine $C_3H_9B_3O_6$, esiintyy kuvassa 6 nimellä TMOBX), jotka nimensä mukaisesti pienentävät akun sisäistä resistanssia [3].

2.5.2 Kiinteät elektrolyytit

Kiinteitä elektrolyyttejä on monenlaisia ja niiden ominaisuudet vaihtelevat elektrolyyttikohtaisesti. Moni niistä kuitenkin kärsii samantapaisista ongelmista, joista keskeisin on hidas ionien diffuusio. Kiinteillä elektrolyyteillä johtavuus jää useimmiten $10^{-3} - 10^{-5}$ S/cm tasolle, mikä on huomattavasti nestemäisiä elektrolyyttejä (10^{-2} S/cm) heikompi [11]. Huono johtavuus heijastuu suoraan akun teho-ominaisuuksiin.

Tyypillisiä elektrolyyttityyppejä ovat mm. NASICON, LISICON, perovskiitit, LiPON, Li_3N , garnet-rakenteiset ja sulfidit [17]. Kategoriasta riippumatta yksi merkittävin kiinteiden elektrolyyttien etu on, että ne vaativat pienemmän määrän pakkausmateriaalia kuin nestemäiset vaihtoehdot, ja sitä kautta niiden käytännöllinen energiatiheys on korkeampi. Muut hyödyt, kuten toimintakyky äärimmäisissä lämpötiloissa, ovat sovelluskohtaisempia, sillä harvalle akkukäyttöiselle laitteelle olisi käyttöä yli 100°C lämpötiloissa. Parempi paloturvallisuus on toki aina hyödyksi esim. ajoneuvoissa, vaikkakin alustava data viittaisi sähköautojen olevan jo nyt keskimäärin bensa-autoja paloturvallisempia. [18]

Zheng et al. käsittelivät tutkimuksessaan minimivaatimuksia käytännölliselle kiinteälle elektrolyyttille: [17]

1. Vähintään 10^{-4} S/cm ioninjohtavuus huoneenlämmössä.
2. Elektrolyytin tulee olla tehokas sähköeriste
3. Riittävä mekaaninen kestävyys
4. Kemiaallinen passiivisuus käyttöympäristön suhteen (esim. vesi, happi)

Lisäksi valmistuksen ja valmistuksessa käytettävien raaka-aineiden tulee olla kohtuullisen hintaisia, jotta elektrolyytti voisi yleistyä laajamittaiseen käyttöön. Esim. LGPS ($Li_{10}GeP_2S_{12}$) on ominaisuuksiltaan houkutteleva (melko stabiili ja $1,2 \cdot 10^{-2}$ S/cm johtavuus), mutta germaniumin hinnan vuoksi kannattamaton. Eri elektrolyyttien kriittisiä

ominaisuuksia on koottu alla olevaan taulukkoon. Vertailusta on valmiiksi jätetty pois germaniumia käyttävät vaihtoehdot (parhaat NASICON-pohjaiset).

Taulukko 1. Kiinteiden elektrolyyttien vertailua [17]

	Saavutettuja ionin- johtavuuksia huoneenlämmössä (S/cm)	Mekaaninen kestävyys	Kemiallinen passiivisuus
<i>LiPON</i> -tyyppi	$10^{-5} - 10^{-6}$	Hyvä	Hyvä
garnet (esim. $Li_xGa_yLa_3Zr_2O_{12}$)	10^{-3}	Hyvä	Reagoivat kosteuden ja CO_2 kanssa
LISICON-tyyppi	10^{-5}	Hyvä	Hyvä
perovskiitit	$10^{-4} - 10^{-5}$	Hyvä	Hyvä
Li_3N -tyyppi	10^{-4}	Hyvä	Hajoavat yli 2,8V jännitteissä
Sulfidi-tyyppi (esim. LiP_3S_{11})	10^{-2}	Osa vaihtoehtoista hauraita	Reagoivat kosteuden kanssa
Argyroditti-tyyppi Li_6PS_5X , missä X on halogeeni	10^{-3}	Hyvä	Reagoivat kosteuden kanssa

Parhaat johtavuusominaisuudet on siis saavutettu elektrolyytein, jotka ovat reaktioherkkiä ilmankosteuden kanssa, kun taas esim. vakaiden polymeerirakenteiden johtavuus on epäkäytännöllisen matala. Yhden lisähaasteen kiinteille elektrolyytein tuo katodin lämpölaajenemisesta aiheutuvat tilavuudenmuutokset. Johtavuus luonnollisesti riippuu elektrodin ja elektrolyytin välisestä etäisyydestä.

Schnell et al. esittelevät tutkimuksessaan potentiaalisia kehityspolkuja kiinteiden elektrolyttien kehittämiseksi: [19]

1. Doping, kuten happiatomien korvaaminen rikkiatomeilla (NASICON, LISICON ym. oksidit). Potentiaali parantaa johtavuutta, mikäli kiderakenteessa puutetta paikoista, jotka voisivat vastaanottaa liikkuvia ioneja.

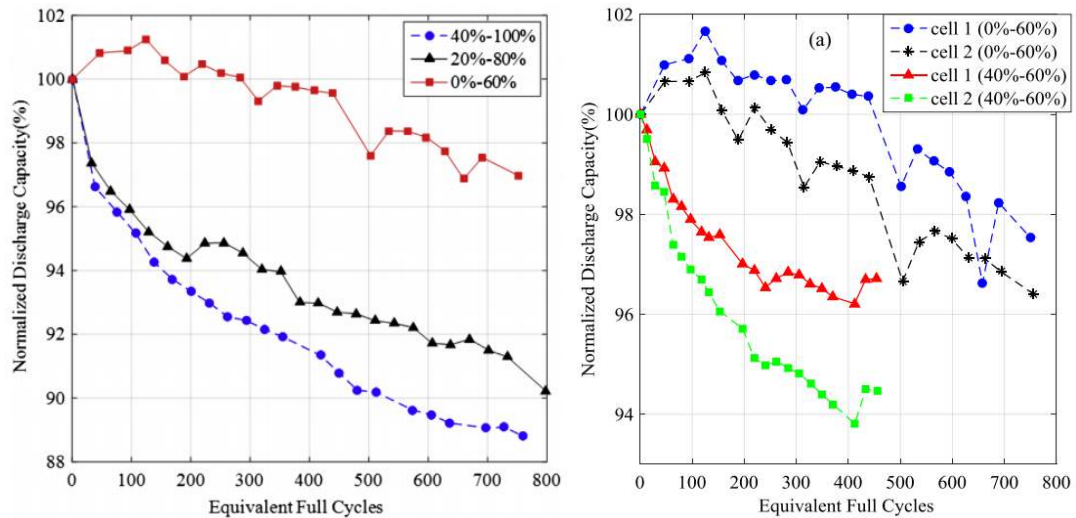
2. Elektrolyytin ohentaminen. Parantaa ioninjohtavuutta, mutta saattaa altistaa oikosululle.
3. Pinnan passivointi. Sulfidielektrolyyttien reaktiivisuudelle ei ole nykyisellään selvää ratkaisua. Polymeerien pinnan hapettumista voidaan hillitä päällystyksellä.
4. Pintojen välisen kontaktin parantaminen. Kiinteän elektrolyytin täytyy jättää jonkin verran tilaa elektrodien lämpölaajenemiselle, mutta tuloksena huono kontakti ja sitä kautta heikko johtavuus. Esitettyinä ratkaisuna mm. täyteaineet sekä elektrolyytin päällystys elektrodimateriaalilla.
5. Kiderakeiden välisen johtavuuden parantaminen. Monen kiinteän elektrolyytin mikrorakenne sisältää kiderakeita ja johtavuus kiteiden rajapinnoilla on paljon heikompä kuin kiteiden sisällä. Tuloksena heikko johtavuus. Ratkaisuna esim. jotkin täyteaineet tai johtavuusoptimoidun faasin muodostaminen sintrausprosessin aikana.

Kiinteät elektrolyytit ovat nykyisellään vielä useampiin sovelluksiin kannattamattomia. Suurimpana esteenä laajalle käytölle on niiden heikot teho-ominaisuudet. Kiinteillä elektrolyyteillä on kuitenkin jo nyt mahdollista saavuttaa korkeita käytännön energiatiheyyksiä, ja ne soveltuvat erityisen hyvin käytettäväksi korkeissa lämpötiloissa, mikäli tällaiselle ominaisuudelle on tarvetta.

2.6 Litiumakkujen kestävyysominaisuudet

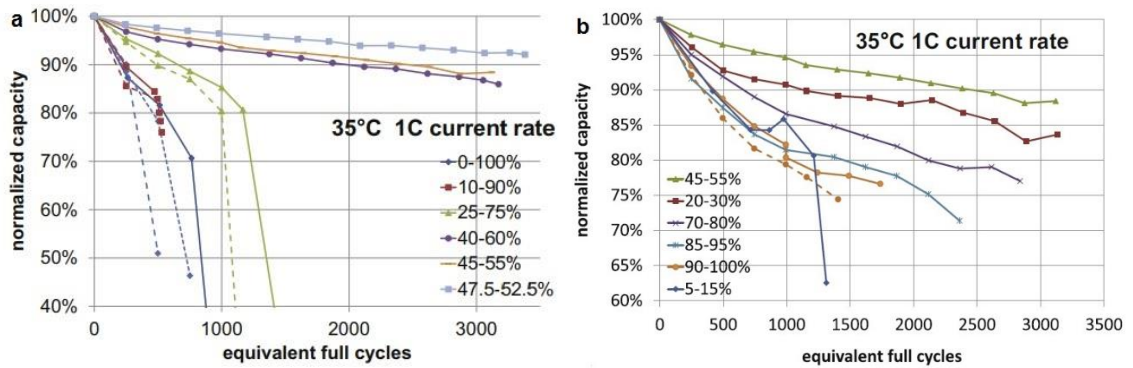
Akkujen käytön kannalta ehkäpä hyödyllisintä on tietää kuinka voimme maksimoida akkujen käyttöiän. Mobiililaitteiden osalta akkujen käytön optimoinnilla ei ole suurta merkitystä, koska akun osuus laitteen kokonaishinnasta on pieni. Tämä olettaen, että akku on vaihdettavissa joko itse tai kohtuulliseen hintaan jonkun muun toimesta. Sähköautojen kanssa on toisin, sillä akku saattaa muodostaa yli neljäsosan auton valmistuskustannuksista.

Akun käyttöiän optimoimiseen on kolme pääperiaatetta. Nämä ovat (1) ladata akku ainoastaan osittain (optimi n. 2/3 täydestä varauksesta), (2) matalien ($t < 0\text{ °C}$) ja korkeiden ($t > 40\text{ °C}$) käyttölämpötilojen välttäminen sekä (3) rauhallisen latausnopeuden käyttö. Näiden ohella yleisenä nyrkkisääntönä on, että akku on haavoittuvaisempi latauksen kuin purkautumisen suhteen. Esimerkiksi puhelimen akku kestää käyttöä 0 °C lämpötilassa, mutta lataamisesta aiheutuu vahinkoa. Vastaavaan tapaan akku kestää nopeankin 2 C purkautumisen melko hyvin, mutta 2 C lataaminen on haitallista. Toleranssirajat ovat akku-kohtaisia, mutta nämä trendit pätevät useimpiin TMO-katodeita käyttäviin akkuihin.



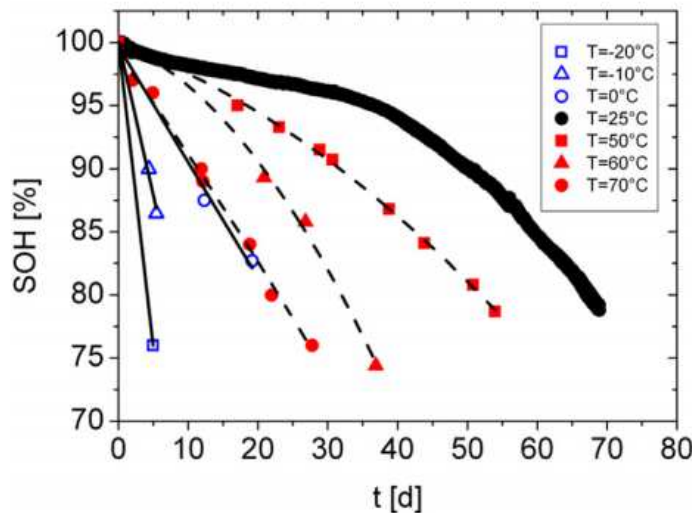
Kuva 7. LiCoO_2 akkujen testaus, nopeudella 0,5C, lämpötilassa 25°C, jännitevälillä 2,75V-4,20V. Vaaka-akselilla täysien syklien (0-100%) suhteen normalisoitu syklimäärä ja pystyakselilla kapasiteetti alkutilanteen suhteen. [20]

Käyttösykliä syvyydellä on useimpien kemioiden tapauksessa suuri vaikutus akkujen kestävyys. Muun muassa Saxena et al. testasivat kaupallisia LiCoO_2 akkuja erilaisilla latausväleillä (kuva 7) [20]. Näistä välillä 0%-60% kuormitetut akut menettivät kapasiteettiaan yli kolme kertaa hitaammin kuin väliä 40-100% läpikäyneet akut. Tätäkin nopeammin tuhoutui verrokki (0-100%), jonka maksimikapasiteetti oli 800 syklin jälkeen ainostaan ~82% alkuperäisestä. Tuhoutuminen oli siis jopa 7 kertaa nopeampaa välillä 0-100% kuin välillä 0-60%. He testasivat akkuja myös kapealla 40%-60% välillä, joka alussa menettää kapasiteettiaan suhteellisen nopeasti, mutta hidastuu sen jälkeen voimakkaasti. On epäselvää, kuinka 40-60% välin kestävyys kehittyisi pidemmällä aikavälillä verrattuna 0-60% latausväliin. Merkittävien johtopäätösten vetämiseksi tarvittaisiin laajempaa testausta.



Kuva 8. NMC akkujen testaus 1C nopeudella, lämpötilassa 35°C, jännitevälillä 3,0V-4,2V. Vaaka-akselilla täysien syklien (0-100%) suhteen normalisoitu syklien määrä ja pystyakselilla kapasiteetti alkutilanteen suhteen. [21]

Myös Ecker et al. tutkimus valottaa syklin syvyyden vaikutusta kestävyys [21]. Tutkimuksessa käytettiin Sanyon autoteollisuuteen suunnattuja NMC akkuja. Mittaustuloksista nähdään, että 40-60% sekä pienemmillä syklivälileillä kuormitetut akut säilyttivät hyvän toimintakyvyn vielä kolmeatuhatta täyttä sykliä vastaavan syklimäärän jälkeen, mutta laajempia välejä käyttäneet akut tuhoutuivat jo tuhannen syklin paikkeilla (kuva 8a). Tutkimuksessa testattiin myös akun toimintaa kuormittamalla toistuvasti saman kaupan jännitevälin sisässä. Akku osoittautui haavoittuvaisimmaksi 5-15% välillä, missä näyttää tapahtuvan diffuusioreittien tukkeutuminen, ja metallisen litiumkerroksen muodostuminen anodille (kuva 8b). Kokonaisuudessaan parasiittisten reaktioiden määrä näyttäisi olevan pienimmillään välillä 20-60%.

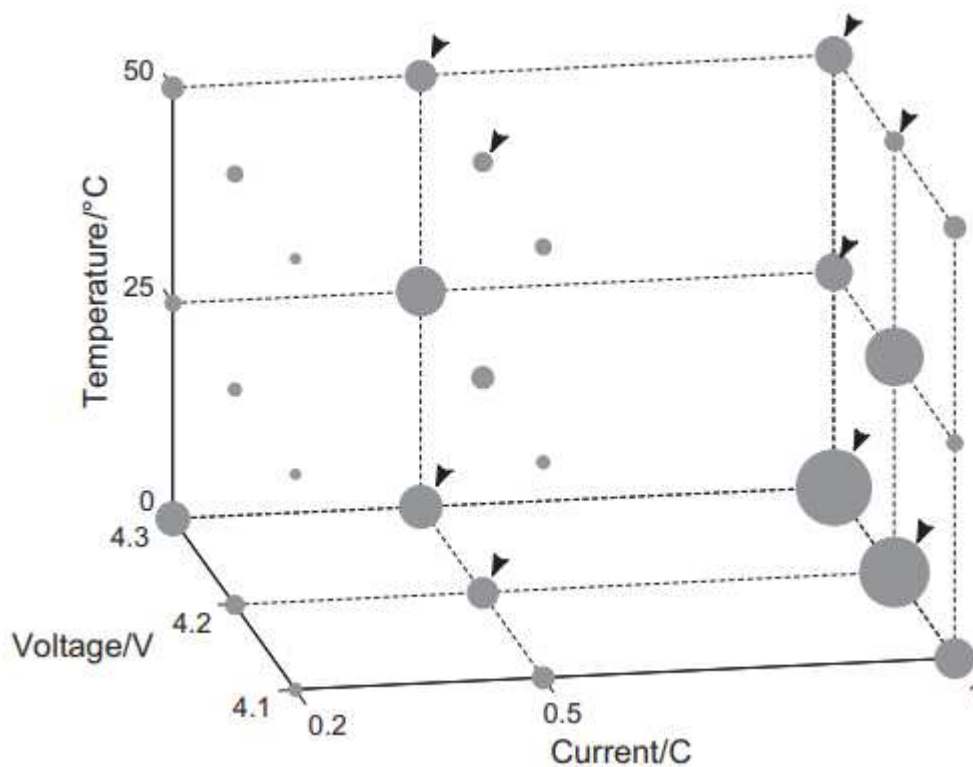


Kuva 9. Testipatterin kapasiteetin muutos latausnopeudelle 1C (NMC, Mn_2O_4 sekoitus). Pystyakselilla jäljellä oleva kapasiteetti, vaaka-akselilla kulunut aika päivinä (12 sykliä per päivä). [22]

Lämpötilan vaikutusta demonstroi muun muassa Waldmann et al. tutkimus [22], jossa he altistivat kaupallisia akkuja (NMC:n ja mangaanioksidin sekoitus) eri lämpötiloille. Tu-

loksista näkyy korostuneesti pakkaslämpötilojen vaikutus akun toimintaan. -20 °C lämpötilassa akku menetti yli 80% kapasiteetistaan jo viiden päivän (n. 60 syklin) aikana (kuva 9). Tutkijat toteavat, että lämpötiloilla $t < 25\text{ °C}$ dominoiva tuhoutumismekanismi on metallisen litiumin muodostuminen anodille, kun taas $t > 25\text{ °C}$ alueella suurin osa kapasiteetin menetyksestä aiheutuu SEI kerroksen paksuuntumisesta ja sitä kautta aktiivisen aineen menetyksestä.

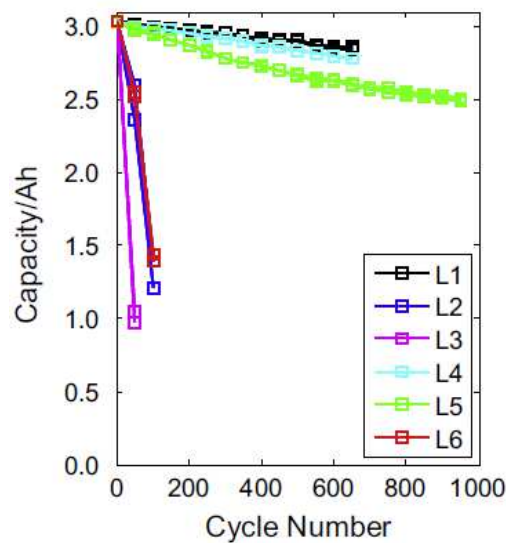
Matalien lämpötilojen hallitseminen on erityisen relevanttia täällä Suomessa ja muilla kylmillä alueilla. Alhaisen lämpötilan vaikutus on kuitenkin erityisen suuri lähinnä ladattaessa eikä ylety merkittävästi säilytykseen. Korkeissa lämpötiloissa tapahtuu enemmän passiivista tuhoutumista. Tätä demonstroi esimerkiksi Jeff Dahnin esittelemä tutkimus, jossa kuormitettiin kahta samanlaista akkua korkeissa lämpötiloissa (akku A 55 °C ja akku B 60 °C). Akkua A syklitettiin n. 100 kertaa nopeammin (1,5C lataus, 2,5C purku) kuin akkua B (1/56 C nopeus), mutta ajan suhteen akku A menetti kapasiteettiaan vain kaksi kertaa nopeammin kuin akku B [3]. Voisi siis sanoa, että aika-altistus korkeassa lämpötilassa aiheutti yksistään n. 50% kapasiteetin menetyksestä.



Kuva 10. Monimuuttuja-analyysi NCA-akuille, akseleina lämpötila (temperature), huippujännite (voltage) ja latausnopeus (current). Mitä isompi on risteyskohdassa oleva ympyrä, sen nopeampi kapasiteetin menetys. [23]

Tuhoutumismekanismien välisten suhteiden analysoimiseksi Su et al. toteuttivat kestävyyttä tutkivan monimuuttuja-analyysin [23]. Tutkitut muuttujat olivat ympäristön lämpötila, huippujännite, alin jännite, latausvirta, purkausvirta, akun pitäminen täysinäisenä

ajan x jokaisen lataussyklin päätteeksi sekä akun pitäminen tyhjänä ajan y jokaisen purussyklin päätteeksi. Merkittävimmiksi tekijöiksi osoittautuivat huippujännite, lämpötila sekä latausnopeus. Kuvasta näemme kuinka lämpötilaa, huippujännite (varaus) ja latausnopeusvuorovaikuttavat keskenään (kuva 10). Latausnopeuden vaikutus näyttäytyy erityisen suurena, kun lämpötila on alhainen ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$), ja vastaavasti pienenä, kun lämpötila on korkea ($50\text{ }^{\circ}\text{C}$). Latausnopeuden merkitys vähenee myös, jos huippujännite on alhainen. Mainittakoon, että $4,1\text{ V}$ jännite vastaa yleensä n. 87% varausta, $4,2\text{ V}$ on tyypillinen katkaisujännite ja $4,3\text{ V}$ on ylilataus, jota ei käytännössä tapahdu johtuen akkuihin integroidusta sirusta.



Kuva 11. Poimintoja Su et al. tutkimuksen testiartikkeleista (NCA-katodi), jotka havainnollistavat käyttöolosuhteiden merkitystä kestävyYTEEN. [23]

Käyttöolosuhteiden merkitys kestävyYTEEN on siis valtava. Tätä havainnollistaaksemme poimitaan muutama testiartikkeli Su et al. tutkimuksesta (kuva 11) [23]. L1 ($t = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $U = 4,1\text{ V}$, lataus/purku - $0,2\text{ C} / 0,5\text{ C}$) osoitti mainiota kestävyYTEttä, mutta hieman korkeammalla latausnopeudella ja huippujännitteellä operoiva L2 ($t = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $U = 4,2\text{ V}$, lataus/purku - $0,5\text{ C} / 1\text{ C}$) tuhoutui nopeasti. L4 ($t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $U = 4,1\text{ V}$, lataus/purku - $0,2\text{ C} / 1\text{ C}$) demonstrooi rauhallisen latausnopeuden ja huippujännitteen hyödyllisyyttä normaalissa käyttölämpötilassa, sillä L4:sta hieman rajummin kuormitettu L5 ($t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $U = 4,2\text{ V}$, lataus/purku - $0,5\text{ C} / 2\text{ C}$) näyttäisi tuhoutuvan noin 2 kertaa L4:ää nopeammin. Nämä molemmat ovat kuitenkin huikeasti kestävämpiä kuin ylikorkeaan jännitteeseen ladattu L6 ($t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $U = 4,3\text{ V}$, lataus/purku - $1\text{ C} / 0,5\text{ C}$).

Samat suuntaviivat pätevät kaikkiin transitiometallioksideoita käyttäviin akkuihin, mutta sopivia lisäaineita käyttämällä herkkyYTEttä latausnopeuksille ja lämpötiloille voi vähentää. Tosin lisäaineiden vaikutukset ovat usein kaksipiippuisia eli tietyn ominaisuuden parantaminen voi heikentää jotakin toista. Akkukemiasta riippumatta hallintasysteemeillä (BMS – battery management systems) on mahdollista saavuttaa iso hyöty. On hieman

erikoista, että akkujen hallintajärjestelmät ovat teollisuuden ulkopuolella niin harvinaisia. Olisi kätevää, jos puhelimesta voisi säätää akun latausnopeuden ja katkaisujännitteen. Nykyisellään latausnopeus on käytännössä aina maksimissa (tyypillisesti n. 1 C) ja ainoa tapa keskeyttää lataus on irrottaa laite latauksesta. Suurimpana esteenä hallintajärjestelmien yleistymiselle lienee tiedon puute. Tietämättömyys ei ole ihme, sillä akkujen maailma on sekava ja käyttötoleransseissa on melko paljon hajontaa. Tiedon puutteella ei onneksi ole merkittävää negatiivista vaikutusta, niin kauan kuin akut muodostavat suhteellisen pienen osan käytettävien laitteiden kokonaishinnasta. Olisi kuitenkin vastuullista, että esim. sähköautojen mukana toimitettaisiin tietoa akkuihin liittyvästä testausdatasta erilaisissa lämpötila- ja latausolosuhteissa.

3. SEURAAVAN SUKUPOLVEN AKUT

3.1 Akkujen kehitysstrategiat

Akkukehityksen klassinen dilemma on pyrkiä saamaan mahdollisimman tehokas ja energiatiheä, mutta kuitenkin kestävä ja turvallinen akku. Nämä tavoitteet menevät usein ristiin. Energiatiheyttä voidaan kasvattaa esimerkiksi käyttämällä reaktiivisempia aineita, jotka kykenevät sitomaan massa-/tilavuusyksikköä kohden suuremman määrän litiumioneja, tai vähentämällä pääreaktion kannalta inerttien komponenttien määrää. Reaktiivisemmat aineet altistavat haitallisille sivureaktioille ja/tai aiheuttavat suurta rakenteellista stressiä. Inerttien komponenttien osuuden vähentäminen (esim. elektrodeja eristävän separaattorin ohennus) taas saattaa heikentää akun turvallisuutta.

Pääreaktion kannalta reaktiiviset aineet ovat siis optimaalisia, jos haitalliset sivureaktiot saadaan minimoitua ja akun rakenne kestää potentiaalisen lisästressin. Pitkään käytössä olleiden katodikemioiden kehitys kulkee samalla logiikalla kuin uusienkin: haitalliset sivureaktiot ja inerttien komponenttien osuus pyritään minimoimaan, säilyttäen tarvittava rakenteellinen vahvuus.

3.1.1 Ominaisuudet

Pääosin akkukehityksen tavoite on pienentää energiayksikön varastointi-/purkusykliin kuluva hintaa. Jotta hintatarkastelu olisi relevantti, niin akun täytyy kuitenkin täyttää käyttötarkoituksensa minimikriteerit. Yleisiä suorituskykykriteerejä ovat:

- Energiatiheys (spesifinen energia)
 - Akun täytyy olla tarpeeksi energiatiheä. Esim. sähköisen lentokoneen akku
- Purku – ja latausnopeus (spesifinen teho)
 - Akun täytyy kyetä tarvittavaan tehoon
- Turvallisuus ja luotettavuus
 - Sovelluskohtaisten palo- ja puhtaustoleranssien (kemikaalivuoto) täyttyminen
- Kestävyys (syklit ja aika-altistus)
 - Akun täytyy kestää tarvittava käyttöikä. Esim. sydämen tahdistin tai avaruussatelliitti

Lisäksi edellä mainittujen kriteerien tulee täyttyä käyttöä vastaavalla lämpötila-alueella. Minimikriteerit suurimpaan osaan akkuja käyttävistä sovelluksista ovat likimain seuraavanlaisia:

- Energiatiheys: Varastointi 100+ Wh/kg; Autot ja mobiililaitteet 200+ Wh/kg (500+ Wh/l)
- Spesifinen teho: Varastointiin 0,5 C+; Autot ja mobiililaitteet 1C+
- Turvallisuus: Autoissa ja mobiililaitteissa tiukat kriteerit. Teollisuudessa käyttö-tarkoituksen mukaan.
- Kestävyys: Mobiililaitteet 500+ sykliä/2 v+; Autot ja varastointi 1000+ sykliä/5 v+

Jos sovelluksen käyttövaatimukset täyttyvät, niin tällöin relevantti kustannusmittari saadaan selvittämällä energiayksikön (esim. 1 kWh) varastointiin ja vapauttamiseen kuuluva hinta. Markkinat haluavat keskimäärin akun, jonka jyvitetty käyttöhintaa on mahdollisimman pieni. Toki jos käyttöikä ulottuu pidemmälle ajalle, niin tulevaisuuden sykleille on laskettava niiden todellinen aika-arvo.

$$X = \frac{\text{akun hinta (per 1 kWh)}}{\text{käyttösykliä määrä}}$$

Kaavasta saadaan yksinkertainen vertailuarvo kehityspaineen hahmottamiseksi. Käyttösykliä määrä ottaa huomioon tilanteet, joissa akun kestävyyspotentiaalia ei realisoita, ja akun hintaan on integroituna valmistusprosessiin ja materiaalikustannuksiin kohdistuva paine. Isoimmat kannustimet kohdistuvat kalleimpien raaka-aineiden, kuten koboltin minimoimiseen, ja teollisuus onkin onnistunut siinä melko hyvin. Esimerkiksi litiumin korvaamisesta taas ei olla erityisen kiinnostuneita, sillä se muodostaa akun kokonaishinnasta suhteellisen pienen osan (nykyhinnoilla alle 3%) [24].

Kaava avaa myös ominaisuuksien välisiä priorisaatioeroja. Energiatiheys on hierarkiassa korkealla, koska sen parantaminen johtaa yleensä pienempiin materiaalikustannuksiin, ja suurempaan käyttöikänsä aikana ulosmitattuun energiamäärään (jos syklinkestävyys on vakio). Mitä tulee teho-ominaisuuksiin, niin 0,5 C nopeuteen on lähes pakko ylittää, jotta akku olisi funktionaalinen, mutta kannustimet yli 1 C nopeuksiin ovat pienet. Vastaavasti turvallisuus on useimpiin sovelluksiin pakko olla hyvä, mutta pomminkestävillä akuilla ei ole kysyntää. Jokeriominaisuus on syklinkestävyys, jonka parantamisesta voi olla jopa lineaarinen kannattavuushyöty (esim. suuren skaalan varastointi 10 v+) tai ei lainkaan hyötyä (lyhytikäinen elektroniikka).

Kaava selittää myös miksi rikki- ja piikemiat eivät ole vielä yleistyneet. Aineet itsessään ovat toki halpoja, mutta kestävät rikki- ja piikakut tarvitsevat vaikeasti valmistettavia nanorakenteita, jotka ovat tällä hetkellä kalliita valmistaa. Lisäksi kestävyys ei ole kilpailijoiden tasolla, ja turvallisuudessakin on puutteita.

3.1.2 Strategiat

Akkukemioiden maailma on hajanainen, mikä heijastuu myös kehitysstrategioiden moninaisuuteen. Nitta et al. luettelevat kuusi tyypillistä metodia [4], joista osa kulkee usein käsi kädessä, sillä kohdat 2, 3, 4, 5 ovat kategorisesti samankaltaisia nanorakenteisiin perustuvia kehitysreittejä. Yksityiskohtaisemmat kuvaukset metodeista 1-5 löytyvät luvusta 3.2 ja 3.3 (tulevaisuuden anodit ja katodit) ja metodista 6 vastaavasti luvusta 2.5.

1. Mittasuhteiden pienennys
 - Kasvatetaan aktiivisen aineen osuutta tilavuus-/massayksikköä kohden
2. Komposiittirakenteiden muodostaminen
 - Polymeeri – ja hiilirakenteita sähkönjohtavuuden ja/tai vakauden parantamiseksi
3. Dopingratkaisut
 - Esim. typpiepäpuhtauksien lisääminen grafeenianodiin → korkeampi kapasiteetti
4. Muodon ja rakenteen muokkaus
 - Hiukkaskoko, nanolevyt, -putket, -kuidut ym. Jokaisella rakenteella omat vahvuudet ja heikkoudet
5. Päällystys ja kapselointi
 - Esim. passivoiva grafeenikalvo tai fullereenikapselointi. Vakauttaa rakennetta ja vähentää parasiittisia reaktioita
6. Elektrolyytin muokkaus
 - Haitallisten sivureaktioiden passivointi, sähkönjohtavuuden parantaminen

Akkukehitys on yleiseltä luonteeltaan kankeaa. Vauhti on suhteellisen hidasta (energiatiheyden kehitys n. 3% per vuosi viimeisen 30 v. aikana [25]) ja uusien versioiden vieminen tuotantoon on kallista johtuen tuotantoprosessien suuruusluokasta sekä resurssi-intensiteetistä [26]. Kankeutta kuvaavana esimerkkinä akkujen testaukseen liittyvät hankaluudet. Tyypillisesti akkua testataan lataamalla ja purkamalla se esim. 1 C nopeudella (12 sykliä per päivä), ja katsomalla milloin kapasiteetti tippuu alle 80% alkuperäisestä. Tällöin n. 1000 sykliä kestävän akun testaamiseen kuluu kolme kuukautta, mikä on iteraatioprosessin kannalta pitkä aika, mutta jättää silti melko paljon hämärän peittoon ajatellen reaali maailman suorituskykyä. Kontrastina nopean iteroinnin alat, kuten ohjelmistokehitys, jossa tuotteen testaaminen on useimmiten nopeaa ja virhetilanteista tulostuu korjaamista helpottavia virhekoodeja. Akkukehittäjä taas joutuu odottamaan tuloksia pitkän aikaa eikä hän testaamisen jälkeenkään usein tiedä miksi akun suorituskyky oli sellainen kuin oli.

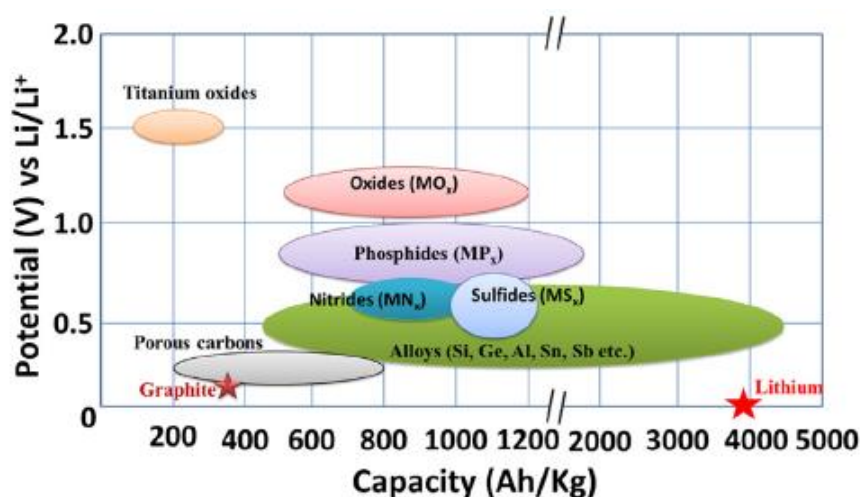
Ainoa tapa olla akusta varma on testata iso määrä akkuja pitkällä aikavälillä ja useissa eri lämpötiloissa. Valitettavasti tämä syö paljon rahaa, joten on pakko tehdä kompromisseja testattavien parametrien ja testien pituuksien välillä. Akkujen yhtenä erikoispiirteenä on, että kapasiteetin lasku usein etenee tasaisen hitaasti, kunnes jossain vaiheessa se saattaa

romahtaa nopeasti (diffuusiokäytävien tukkeutuminen) [3]. Tästä hankalasta piirteestä huolimatta nopeat testausmenetelmät (kuten luvussa 2.5 esitelty UHPC) antavat paljon hyödyllistä informaatiota. Esimerkiksi jos uuden nanorakenteen keskimääräinen Coulombinen hyötysuhde on vain 98,0%, niin luultavasti kyseinen anodi ei ole laajempien jatkotutkimusten arvoinen. Tämä mahdollistaa tutkimuksen tekemisen kohtuullisella budjetilla, ja testituloksetkin valmistuvat yleensä alle viikossa. Laajempi testaus säästetään preliminääritestauksessa poikkeuksellisista suorituskäytävistä osoittaneille prototyypeille. Akkujen sisäiset prosessit ovat monimutkaisia, mikä tekee hyödyllisten testausmenetelmien ja mallien kehittämisestä hankalaa, mutta onnistuneet yritykset palkitsevat suurella määrällä säästettyjä resursseja.

3.2 Tulevaisuuden anodit

Uusien anodien kehityspolut perustuvat pääosin nanorakenteiden hyödyntämiseen. Nämä voidaan jaotella kolmeen reaktioluokkaan: [27]

- 1) Interkalaatiomekanismiin perustuvat materiaalit. Käytännössä erilaiset hiilirakenteet, kuten huokoinen hiili, hiilinanoputket ja grafeeni.
- 2) Litiumseosmetalleja muodostavat materiaalit, kuten pii, tina, alumiini ja germanium.
- 3) Konversiomateriaalit, kuten transtitiometallioksidit (Mn_xO_y , NiO , Fe_xO_y , CoO , MoO_2 jne.), metallisulfidit, metallifosfidit ja metallinitridit.



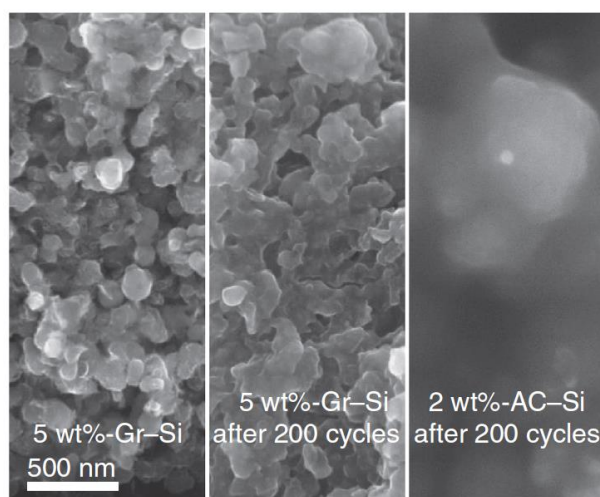
Kuva 12. Eri anodimateriaalien potentiaali litiumiin nähden. [27]

Kuvasta 12 voimme vertailla tarjolla olevien ratkaisujen teoreettisia energiatihyksiä. Seosmetallit (vihreä) tarjoavat teoriassa korkeimman gravimetrisen kapasiteetin, joka piin tapauksessa on yli kymmenkertainen grafiittiin nähden. Myös metallioksidit, -fosfidit, -nitridit, -sulfidit ja hiilirakenteet mahdollistaisivat paljon grafiittia korkeamman energiatihyden. Näistä huokoiset hiilirakenteet ovat kestävimpiä ja monella tapaa hel-

poimpia, mutta niitä on hankala tuottaa isompia määriä. TMO-anodeita olisi helppo tuottaa, mutta ne kärsivät heikosta Coulombisesta hyötysuhteesta ja suurehkosta jännitteen muistiefektistä. Pii, germanium, tina ja muut litiumlejeerinkejä muodostavat aineet taas ovat heikkoja johtamaan sähköä ja kärsivät suurista tilavuudenmuutoksista. Tilavuudenmuutosten hallitsemiseksi joudutaan tyypillisesti käyttämään huokoisia nanorakenteita. Näillä rakenteilla on saavutettu kohtuullista syklinkestävyyttä yhdistettynä erinomaiseen gravimetrisen energiatiheuteen. Moni nykyisistä ratkaisuista ei kuitenkaan välttämättä yllä tilavuudellisen energiatihedyn osalta edes grafiitin tasolle. Lisäksi katodit ovat tällä hetkellä anodeja merkittävämpi energiatihedyyttä rajoittava tekijä, sillä yleisesti käytettävistä katodeista energiatiheimmän (NCA) käytännön kapasiteetti ($\sim 185 \text{ mAh/g}$) on paljon matalampi kuin grafiitin ($\sim 330 \text{ mAh/g}$). Esimerkiksi Dash ja Pannala arvioivat, että grafiitin korvaaminen piillä parantaisi kaupallisten akkujen gravimetristä energiatihedyyttä korkeintaan 41%, mikäli katodit säilyvät samanlaisina [28].

3.2.1 Huokoinen hiili

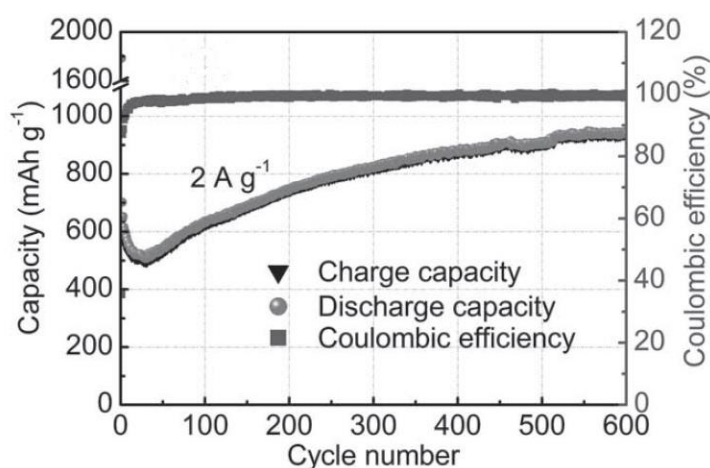
Moni aine vaatii hiilikomposiitin tai suojaavan kalvon saavuttaakseen käytännön vaatimia kestävyysominaisuuksia. Ero päällystettyjen päällystämättömien välillä korostuu, kun ympäröivänä materiaalina on huokoinen hapettumiselle altis nanorakenne. Zhang et al. demonstroivat tutkimuksessaan kalvon vaikutusta SEI:n paksuuteen. Hiilikalvolla (n. 250 nm paksu) ympäröityjen grafiittipallojen ympärillä mitattiin 60-150 nm ja suojaamattomien ympärillä vastaavasti 450-980 nm SEI-kerros [29]. Pinnoitteen laadulla on myös iso vaikutus, kuten näkyy Son et al. tutkimuksesta. Piin päällystäminen vaatii grafeenin eikä amorfisesta hiilestä ollut juuri hyötyä (kuva 13) [30].



Kuva 13. Grafeenikäsittelyn vaikutus anodin syklinkestävyyteen. Keskellä grafeenilla käsitelty ja oikealla amorfisella hiilellä päällystetty piianodi. Vasemmalla anodi ennen kuormitusta. [30].

Mitä tulee hiilirakenteiden käyttämiseen pääasiallisena anodimateriaalina, niin parhaimpiin energiatihedyyksiin on päästy käyttämällä nanoputkia ja/tai -kuituja. Qie et al. käyttivät

tutkimuksessaan huokoisia hiilestä ja timestä (16 massa-%) koostuvia nanokuituverkkoja (polypyrrooli) [31]. Testauksen alussa anodin energiatiheys oli 633 mAh/g ja 600 syklin aikana se nousi niinkin korkeaksi kuin 943 mAh/g (kuva 14), joka on lähes kolme kertaa grafiitin teoreettinen kapasiteetti (372 mAh/g). Testaus suoritettiin melko korkealla 2 A/g virralla, joka tässä tapauksessa vastaa n. 2-3 C nopeutta. Qie et al. arvioivat, että kapasiteetin nousu testauksen aikana johtuu huokoisen anodin aktivaatioprosessista [31]. On lisäksi huomionarvoista, että ensimmäisen syklin Coulombinen hyötysuhde oli alle 50% ja yli 98% hyötysuhde saavutettiin vasta 30:n syklin kohdalla. Tämä poikkeaa grafiittianodin käyttäytymisestä, jonka CE on melko korkea heti alusta lähtien.



Kuva 14. Polypyrrooli-nanoverkkojen testaus. [31]

Toisena esimerkkinä Sun et al. kehittivät anodin lyhyistä hiilinanoputkista (~ 1 nm pituus, ~ 20 nm halkaisija) [32]. Nanoputkien lyhyys on oleellista, koska pitkät hiilinanoputket kärsivät heikosta litiumin diffuusiosta. Syklityksen alussa kapasiteetti oli 1237 mAh/g, joka 100 syklin aikana nousi 1263 mAh/g (0,4 A/g virta). Rakenne osoitti myös erinomaista spesifistä energiaa. Kapasiteetit olivat 1216, 939, 758, 508 mAh/g virrantiheyksillä 1, 4, 8, 15, 45 A/g.

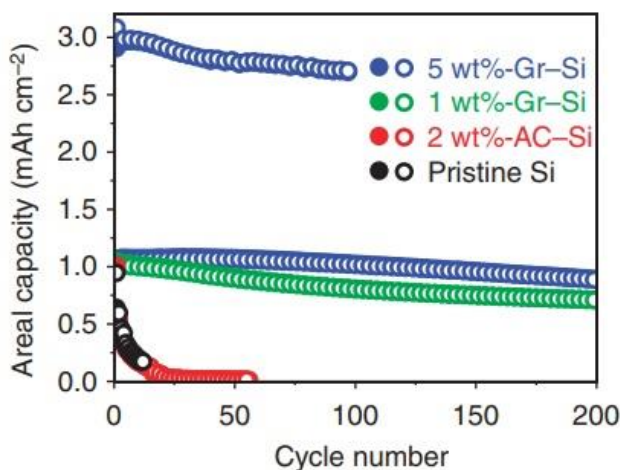
Edellä esitettyjen hiilinanoputkien ja nanokuitujen heikkous on, että niiden tuotantoon ei ole keksitty teollisuuteen skaalautuvia menetelmiä, mikä tekee niistä kalliita. Toisena heikkoutena on, että huokoisten materiaalien tilavuudellinen energiatiheys ei ole paras mahdollinen. Tilavuudellinen energiatiheys saattaa olla grafiittia (käytännössä n. 600 mAh cm^{-3} [33]) heikompi, mikä tarkoittaa, ettei niiden soveltaminen muuttaisi dramaattisesti esimerkiksi puhelinten käyttökapasiteettia. Sama pätee myös piianodeihin, jotka myös käyttävät huokoisia rakenteita. Leveau et al. arvioivat, että piianodin tulisi olla pinta-alan suhteen lasketulta varaustiheydeltään yli 2 mAh cm^{-2} , jotta se olisi kilpailukykyinen grafiitin kanssa [34]. Kuitenkin useat kokeelliset anodit käyttävät matalaa varaustiheyttä syklinkestävyyden optimoimiseksi, eikä tilavuudellista tiheyttä välttämättä edes raportoida.

3.2.2 Pii ja muut seosmetallirakenteet

Piin ja hiilen komposiiteista on valmistettu lupaavia prototyypppejä jo pidemmän aikaa. Chan et al. demonstroivat jo vuonna 2007 nanosäikeiden rakennetta, joka kykeni ~ 3500 mAh kapasiteettiin (0,2 C) ja osoitti hyvää Coulombista hyötysuhdetta ja stabiilia toimintaa testauksen aikana (20 sykliä) [35]. Nanosäikeiden kaltaiset nanorakenteet ovat käytännössä edellytys piianodien toiminnalle, sillä puhtaan piijauheen johtavuus on vaatimaton ($10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$), mutta grafeenia sekoittamalla päästään yli 10 S cm^{-1} johtavuuksiin [30].

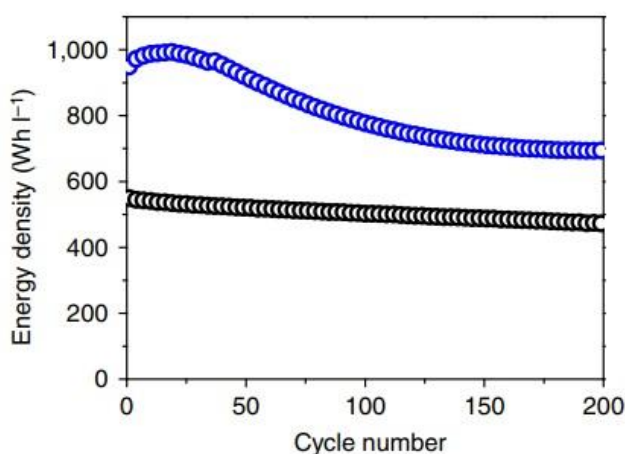
Nanorakenteiden yhtenä haasteena on niiden iso reaktiivinen pinta-ala, jonka seurauksena ne käytännössä tarvitsevat jonkinlaisen kalvon ollakseen kilpailukykyisiä. Liu et al. käyttivät kapselointiin itse kehittämää mikroemulsioprosessia [33], jolla piiklusterit kytetään sulkemaan tyhjiötilaa sisältäviin yksiköihin, säilyttäen silti korkeahkon tiheyden piiatomien välillä ($3,7 \text{ mAh cm}^{-2}$). Kapseloinnin myötä hiilen osuus anodin kokonaismassasta oli 23%. Syklinkestävyys osoittautui erinomaiseksi, sillä anodin kapasiteetti oli n. 1160 mAh/g (630 mAh cm^{-3}) vielä 1000 syklin jälkeen (0,5 C), mikä vastasi 97%:ia anodin alkuperäisestä kapasiteetista. Hitaammalla 0,05 C nopeudella kuormitettuna anodi osoitti jopa 2350 mAh/g (1270 mAh cm^{-3}) kapasiteettia.

Suora grafeenikuoren kasvattaminen piiklustereiden pinnalle normaalilla CVD-prosessilla on osoittautunut haastavaksi, koska tyypilliset grafeenin syntetisointiin tarvittavat olosuhteet vaativat ympäröivän ilman ohentamista siinä määrin, että pintaa suojaava piioksidikerros menetetään ja tilalle muodostuu huonosti sähköä johtava hiilikarbidikerros (SiC). Son et al. käyttivät kaasuina metaanin ja hiilidioksidin seosta, joka grafeenin kasvatuksen ajaksi lämmitettiin 1000°C lämpöön [30]. Saadut anodit operoivat n. $2500\text{--}3000 \text{ mAh/g}$ energiatiheydellä. He testasivat muutamaa eri grafeenipitoisuutta (Gr-Si) sekä myös amorfista hiiltä (AC-Si). Grafeenipinnoitteinen pii osoitti kohtuullista kapasiteetin säilyvyyttä (85%/70% säilyvyys; 5 m-% / 1 m-%; 0,5 C; 200 sykliä) toisin kuin amorfisella hiilellä pinnoitettu tai puhdas pii, jotka menettivät kapasiteettinsa nopeasti (kuva 15). Testissä kokeiltiin myös asettaa piiatomeita tiheämmin ja harvemmin (5 m-% Gr-Si). Tuloksina 1,3 ja 6 mAh/cm^{-1} tiheyksillä kapasiteeteista oli 100 syklin jälkeen vastaavasti jäljellä 96%, 91% ja 43%. Tiheyden kasvattaminen aiheuttaa siis suuria muutoksia anodin tuhoutumisnopeudessa.



Kuva 15. Testiartikkeleiden syklinkestävyys 0,5C nopeudella. [30]

Mielenkiintoisesti Son et al. testasivat valmistamiaan anodeja kaupallisten LiCoO_2 kato-
dien kanssa (kuva 16), ja saadun akun volumetrinen energiatiheys oli 972 Wh/l [30], mikä
on paljon korkeampi kuin grafiittianodia käyttävillä akuilla yleisesti. Kaupallisista vaih-
toehdoista esimerkiksi Tesla Model S autoissa käytettävien akkujen energiatiheys on 710
Wh/l [12]. Grafeeni-Si (5 m-%, 3.0 mAh cm^{-2}) akku suoriutui testistä kohtuullisesti, sillä
200 syklin jälkeen kapasiteetti oli 700 Wh/l, mikä vastaa 72% alkuperäisestä kapasitee-
tista. Verrokkina toimineen LiCoO_2 /grafiitti akun kapasiteetit alussa ja lopussa olivat vas-
taavasti 550 Wh/l ja 471 Wh/l (86% alkup.) [30]. Verrokin suhteellisen heikko suoritus-
kyky kertoo, että kokeessa käytettävät elektrolyytit olivat kaukana optimaalisesta, joten
kehittyneemmillä elektrolyyteillä myös grafeeni-Si anodi kykenisi paljon parempaan suo-
rituskykyyn.



Kuva 16. Grafiitti- (musta) ja grafeeni-Si 5 m-% (sininen) anodien vertailu, kato-
dina kobolttioksidi. [30]

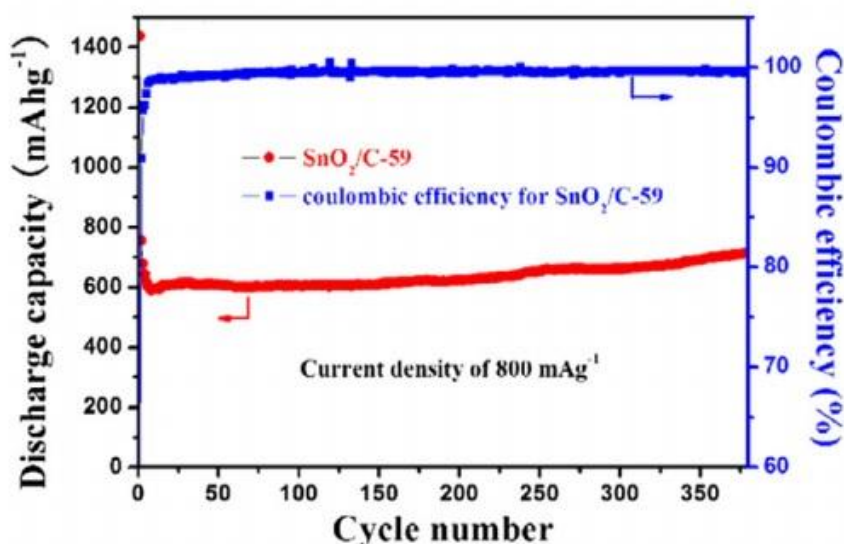
On myös lupaavia piianodeja, jotka eivät perustu grafeenikalvoon. Esimerkiksi Wu et al.
käyttivät passivoinnissa piioksidia [36]. Valmistuksen ensimmäinen vaihe oli tuottaa po-
lymeerinanokuitua, jonka he käsittelivät hiilellä. Nämä kuidut puolestaan päällystettiin

piillä (CVD- metodi), minkä jälkeen hiili poistettiin kuitujen keskustasta käyttäen 500 °C lämpöä. Pii hapettuu putken ulkopuolelta piioksidiksi, mutta ei sisäseinämistään, johtuen hiilen ensisijaisesta hapettumisesta. Tuloksena nanoputki, jonka sisällä pii voi laajeta ja kutistua ilman kapasiteetin menetykseen johtavaa halkeilua. Seinämien paksuudet olivat n. 30 nm ja putkien halkaisijat n. 200 nm. 0,2 C purkausnopeudella anodi saavutti 1780 mAh/g reversiibelin kapasiteetin, josta 900 syklin (375 pv) jälkeen oli jäljellä 76%. Tu-
lostensa saamiseksi kohtuullisessa ajassa tutkijat kuormittivat anodia 10 C nopeudella, jol-
loin 6000 syklin (50 pv) jälkeen kapasiteetti vastasi 88% lähtötilanteesta. Wu et al. spe-
kuloivat, että aika-altistuksen suuri vaikutus kapasiteetin laskuun saattaa osaltaan johtua
elektrolyytin vuotamisesta eikä anodin heikkenemisestä [36].

Yhteisenä ongelmana on, että käytännöllistä syklinkestävyyttä (> 500) osoittavien pii-
pohjaisten anodien valmistamiseen ei useinkaan ole olemassa suuren skaalan tuotantoon
soveltuvia menetelmiä. Esitellyistä ratkaisuista kuitenkin esim. Son et al. käyttämä me-
todi on suhteellisen yksinkertainen [30], joten sen peruseriaate saattaisi olla sovelletta-
vissa isompaan mittakaavaan. Prosessin kannattavuus on asia erikseen, sillä tämä akku
oli kuitenkin vain n. 25% energiatihempi kuin esimerkiksi Teslan grafiittiakku, jonka
kestävyysominaisuudet ovat aivan eri luokkaa. Prototyyppeiden kautta potentiaaliselle tuo-
tannolle on joka tapauksessa olemassa perusta.

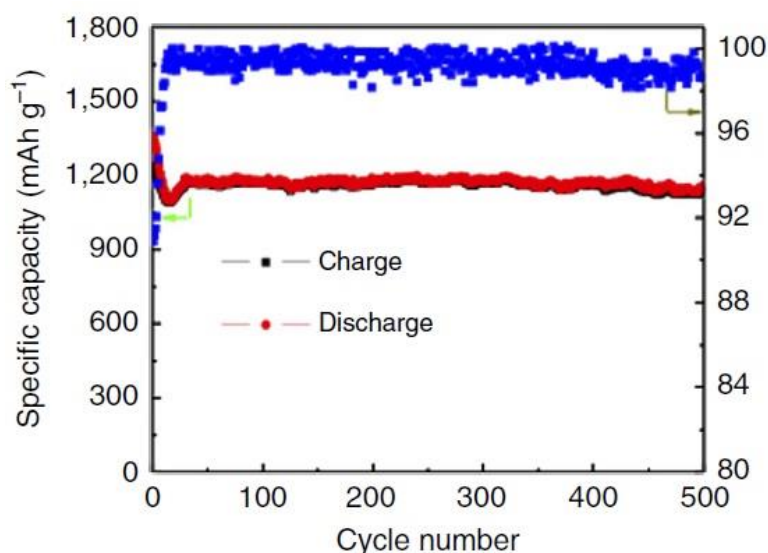
Muista seosmetalleista muun muassa germaniumia on tutkittu melko paljon. Piin tapaan
germanium kokee syklien aikana suuria tilavuuden vaihteluita (~ 300%), mutta esiintyy
edukseen johtavuusominaisuuksissa (10^4 parempi sähkönjohtavuus ja 15 - 400x piitä no-
peampi litiumin diffuusio). Germaniumia ja nanorakenteita yhdistelemällä on päästy kor-
keisiin kapasiteetteihin ja kohtuulliseen syklinkestävyyteen. Yuan et al. demonstroivat
germaniumin ja nanosäikeiden yhdistelmää, joka kykeni 1332 mAh/g (0,1 C) kapasiteet-
tiin [37]. Syklinkestävyys oli myös kohtuullinen, sillä kapasiteetista säilyi 85% (1130
mAh/g) 100 syklin aikana (0,1 C; 120 pv). Anodi kykeni myös hyvään spesifiseen tehoon
ja osoitti sietävänsä korkeita lämpötiloja (55 °C). Germaniumin suurin ongelma lienee
kuitenkin korkea hinta (~ 2000+ \$/kg [38]), mikä rajoittaa käytännön sovelluskohteita.

Kolmas lupaava anodimateriaali on tina ja erityisesti tinaoksidi (SnO_2). Tina kärsii piin
tapaan korkeista tilavuuden muutoksista ja heikosta sähkönjohtavuudesta. Täten myös
keinot ovat tutut. Tian et al. käyttivät noin 6nm kokoisia tinaoksidipartikkeleita [39], joita
he kiinnittivät huokoiseen hiilirakenteeseen. Tämä systeemi osoitti 839 mAh/g (~0,25 C)
kapasiteettia 217 syklin jälkeen ja korkeammalla n. 1 C nopeudella kuormitettuna 713
mAh/g 378 syklin jälkeen. Kapasiteetin hidas nousu on metallioksidielektrodeille tyypil-
linen ominaisuus. Selityksinä ilmiölle on esitetty esimerkiksi geelimäisen polymeeriker-
roksen reversiibeliä vuorovaikutusta elektrolyytin kanssa, mutta se saattaa osittain selit-
tyä materiaalien aktivoitumisella (kuva 17).



Kuva 17. Tinaoksidi- ja hiilikomposiitti-anodin testaus (~ 1 C). [39]

Viimeisenä seosmetallivaihtoehtona esittelen alumiinin. Alumiinin etu piihin nähden on sen vähäisempi laajeneminen ($\sim 100\%$ vs. $300\%+$) syklin aikana ja parempi sähkönjohtavuus. Li et al. esittelevät tutkimuksessaan yksinkertaisen ja hyvin skaalautuvan tuotantoprosessin, jossa alumiinipartikkelit suljetaan laajenemisvaraa tarjoavien TiO_2 kuorten sisälle [40]. Testattaessa anodin kapasiteetti stabiloitui 1200 mAh/g tasolle, josta se ei juuri laskenut 500 syklin ($1 \text{ C} - 42 \text{ pv}$) aikana (kuva 18). Keskimääräiseksi Coulombiseksi hyötysuhteeksi mitattiin $99,2\%$, joka on anodin suorituskykyyn nähden yllättävän matala. Tutkijat spekulioivat, että SEI:llä saattaa tapahtua hyötysuhteeseen vaikuttavia reversiibeileitä reaktioita.



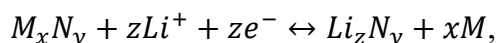
Kuva 18. TiO_2 :lla kapseloidun alumiinianodin testaus (1 C). [40]

Li et al. testasivat anodiaan myös $FePO_4$ katodin kanssa [40], missä kapasiteetti 200 syklin jälkeen oli $85,3\%$ alkuperäisestä (anodin osalta 968 mAh/g), ja keskimääräinen CE oli

99,5%. Kaikista puolikkaita kennoja käyttävistä anoditesteistä, mitä suurin osa luvuissa 3.2 ja 3.3 esitellyistä tutkimuksista ovat, on hyvä mainita, että merkittävä osa akkujen tuhoutumismekanismeista jää niissä piiloon. Testeissä esimerkiksi käytetään metallista litiumia, josta reaktiivista ainetta riittää ylimäärin prosessin ylläpitämiseksi. Puolikennotestien hyvänä puolenä on niiden keskinäinen vertailukelpoisuus.

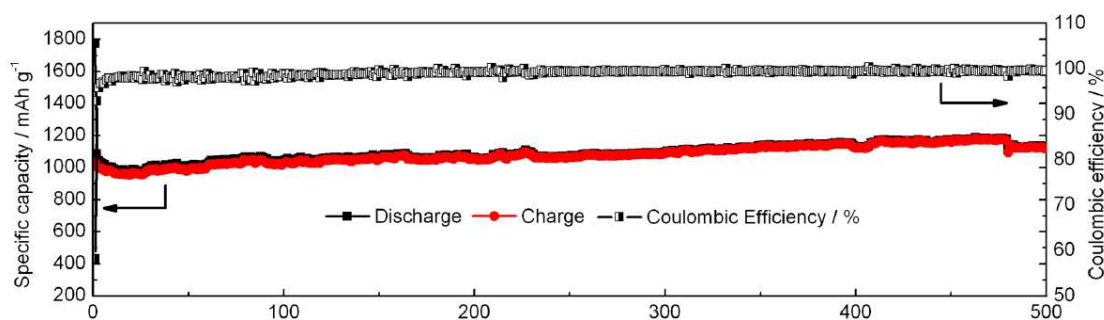
3.2.3 Konversioanodit

Konversioanodit ovat transitiometalliyhdisteitä, jotka hajoavat kennoreaktiossa ja tuloksena on litiumin oksideja, fosfideja, sulfideja tai nitridejä. Reaktiosykli on



missä M on rauta, koboltti, kupari, mangaani tai nikkeli ja N on happi, fosfori, rikki ja/tai typpi. Konversioanodien hyötyinä on helppo saatavuus ja korkea kapasiteetti (1000+ mAh/g). Konversioreaktioiden dynaaminen luonne tuo kuitenkin mukanaan ison määrän ongelmia. Koostumuksen ja rakenteen eläminen tekee vakaan SEI:n muodostumisen hankalaksi, minkä seurauksena syklinkestävyys ja Coulombinen hyötysuhde ovat surkeita. Niinpä passivoiva rakenne on käytännössä pakollinen.

Esimerkiksi Wang et al. kehittivät kolmiulotteisen tyypellä doupatun grafeeni ilmageelin [41], johon he istuttivat n. 50 nm kokoisia Fe_2O_3 nanokuutioita. Anodin kapasiteetti testauksen alussa oli 1033 mAh/g ja 500 syklin aikana se nousi 1121 mAh/g (0,5 A/g, ~ 0,5 C) (kuva 19). Tutkijat arvelevat kapasiteetin nousemisen johtuvan Fe_2O_3 kuutioiden aktivoitumisesta. Ehkä suurimpana miinuksena on ilmageelirakenteen suhteellisen matala tilavuudellinen energiatiheys, mutta sama pätee muihinkin huokoisiin materiaaleihin.

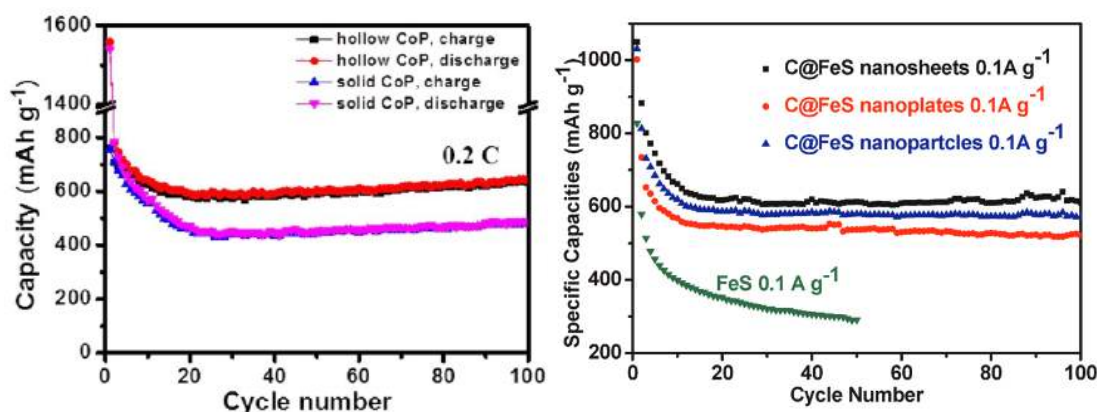


Kuva 19. Tyypiepäpuhtauksilla terästetyn grafeeni / Fe_2O_3 -komposiitin testaus [41].

Muista oksideista parhaita tuloksia on saavutettu kobolttioksidoilla. Lukemieni tutkimusten joukosta yksikään ei kuitenkaan osoittanut poikkeuksellisen hyvää suorituskkyä. Tyypillisenä esimerkkinä Guan et al. raportoivat CoO_2 nanohäkkirakenteesta, joka osoitti 807mAh/g kapasiteettia ja vakaata syklinkestävyyttä 50 syklin aikana [42]. Kobolttiin liittyvän anoditutkimuksen kannustinta vähentää kyseisen metallin korkeahko hinta (vs.

rauta). Toisaalta anodissa koboltin tarve on bulkkikatodeihin nähden matala ja nanorakenteiden valmistusprosessi on merkittävin pullonkaula, joten siinä mielessä koboltti on käytännössä samalla viivalla raudan kanssa. Muiden oksidien käytöstä (esim. NiO_x , MnO_x , CuO_x , CrO_x) on myös olemassa kattavaa tutkimusmateriaalia, mutta lähinnä nikkeli ja mangaani ovat osoittaneet korkeita kapasiteetteja. Esimerkkeinä Aravindan et al. käyttämä nanokuidun ja nikkelin yhdistelmä (~ 800 mAh/g) [43], ja Xiong et al. tutkimat grafeenilla päällystetyt mangaanipartikkelit (~ 600 mAh/g) [44].

Myös fosfideilla, sulfideilla ja nitrideillä on saavutettu hyviä tuloksia. Näiden etu metallioksidiin nähden on matalampi potentiaali, joka tarkoittaa korkeampaa kennon jännitettä ja sitä kautta parempaa energiatiheyttä (kuva 20). Heikkoutena isommat tilavuudenmuutokset ja heikompi sähkönjohtavuus [27]. Stabiileimmat ja siten lupaavimmat vaihtoehdot käyttävät lähinnä kobolttia, rautaa tai nikkeliä. Yang et al. raportoima kobolttifosfidiin perustuva nanoputki osoitti vakaata ~ 600 mAh/g ($0,2$ C) kapasiteettia sadan syklin aikana ja kohtuullista spesifistä tehoa (~ 450 mAh/g, 1 C) [45]. Vastaavaan tapaan myös Xu et al. tutkimat rautasulfidianodit kykenivät noin 600 mAh kapasiteetteihin ($0,1$ A/g, $\sim 0,2$ C) [46].



Kuva 20. Yang et al. kobolttifosfidianodien (vasen) [45] ja Xu et al. rautasulfidianodien (oikea) syklinkestävyys [46].

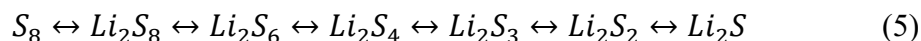
Sähkönjohtavuuden ja kestävyys optimoimiseksi tutkimus on suuntautunut yhä enemmän kohti monimutkaisempia yhdistelmäratkaisuja. Tätä heijastaa viimeaikainen Zou et al. tekemä tutkimus, jossa kobolttinikkelnitridit ($NiCo_2N$) päällystettiin typpiepäpuhtauksilla terästetyillä hiilinanoputkilla [47]. Anodi osoitti hyvää syklinkestävyyttä, korkeaa 747 mAh/g ($0,2$ A/g, $\sim 0,25$ C) kapasiteettia ja monista TMO anodeista poiketen myös erinomaista spesifistä tehoa, sillä korkealla 2 A/g ($\sim 3,2$ C) kuormituksella kapasiteetti oli edelleenkin 621 mAh/g. Tutkimus valottaa epäpuhtauksien käytön vaikutusta sähkönjohtavuuteen, sillä puhtaan hiilen versio jäi 2 A/g virralla n. 250 mAh/g kapasiteettiin (kuva 21).

via), suurista tilavuudenmuutoksista, haitallisista sivureaktioista ja lisäksi niiden käytännön kapasiteetit ovat alhaiset. On myös hyvin mahdollista, että jo ensimmäisessä purkusyklissä muodostuu niin paksu SEI-kerros, että ionien liike estyy ja akku kuolee heti. Esimerkiksi Gschwind et al. raportoivat [48], että heidän fluoriyhdisteensä (mm. FeF_3) saavuttivat vaatimattomia kapasiteetteja (50 - 200 mAh/g, 0,5 - 2,5 V) ja lisäksi kaikki yhtä lukuun ottamatta (TiF_4) eivät enää latautuneet ensimmäisen purkusyklin jälkeen. Kaiken kaikkiaan metallihalogenidit tarvitsevat kehitystä laajalla rintamalla. Näitä ovat muun muassa uudet elektrolyytit sekä vahvikerakenteet syklinkestävyyteen, ja komposiittirakenteet sähkökemiallisen suorituskyvyn parantamiseksi [4].

Tyypin B konversiokatodeja ovat rikki, seleeni, telluuri ja jodi. Niiden hapetus-/pelkistysreaktio on



Näistä aineista rikki tarjoaa korkeimman teoreettisen kapasiteetin (1675 mAh/g, $\sim 2,1$ V) ja on myös aineista yleisin. Täten rikki on näistä aineista houkuttelevin ja niinpä myös tutkimus on keskittynyt rikkikemioiden kehittämiseen. Rikki kykenee sitomaan kaksi litiumionia ja reaktiosykli voisi teoriassa kulkea aina S_8 muodosta Li_2S muotoon asti ja takaisin.

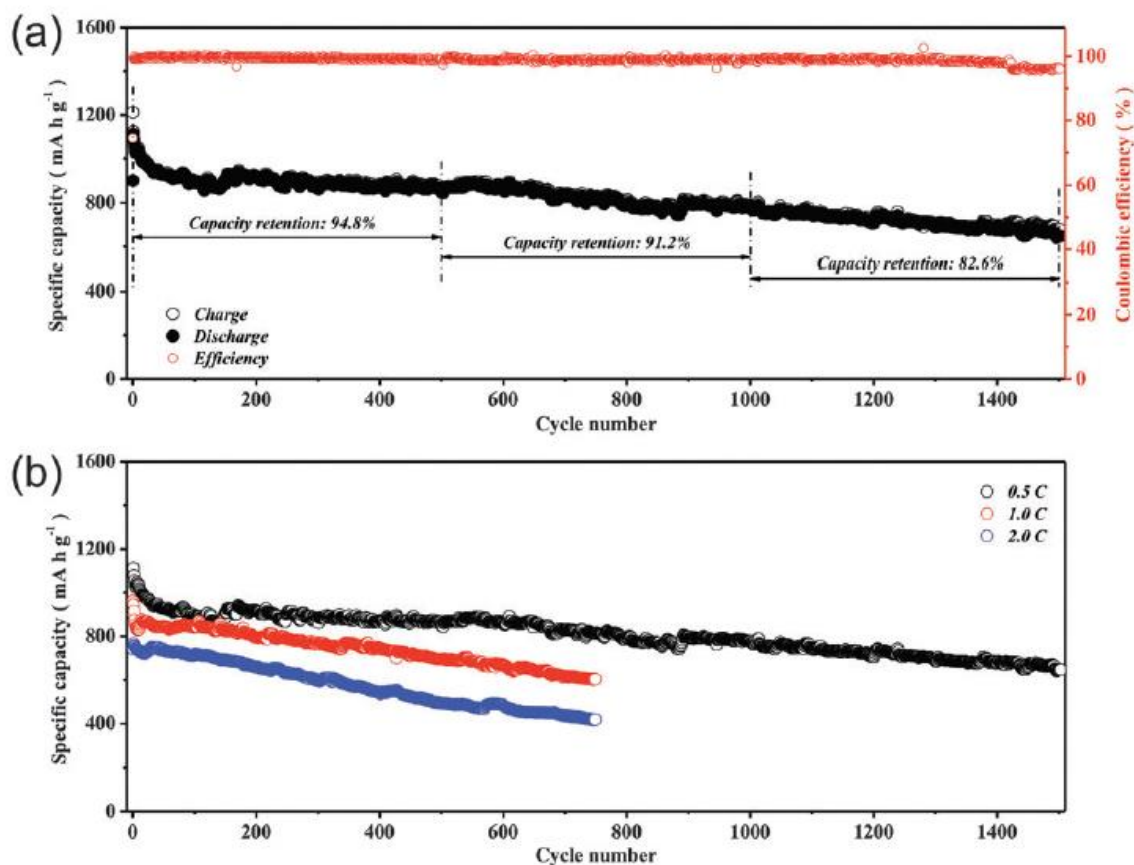


Käytännön esteet ovat kuitenkin isot. Ensinnäkin rikkikatodi kokee syklin aikana n. 80% tilavuudenmuutoksen, joka yksistään aiheuttaa isoja ongelmia akun pitämiseksi funktionaalisenä. Rikkiä myös menetetään reaktiosyklistä, koska reaktion välituotteilla (Li_2S_n) on tendenssi liueta elektrolyytteihin. Lisäksi rikkikatodien sähkönjohtavuus on erittäin huono ja niinpä sähkönjohtavuus täytyy tuoda rakenteeseen esim. hiili- tai polymeerirakenteilla.

Liukenemisen, johtavuuden ja tilavuudenmuutosten aiheuttamia haasteita on pyritty ratkaisemaan muun muassa kapseloimalla rikkiä onttoihin sähkönjohtaviin rakenteisiin, jotka antavat tilaa laajenemiselle sekä hillitsevät liukenemista. Tällä tavoin onkin saavutettu mielenkiintoisia tuloksia. Esimerkiksi Wang et al. demonstroivat melko korkeaa syklinkestävyyttä [49], mutta on huomioitava, että he käyttivät kokeessaan anodina metallista litiumia, joka käytännön sovellusten kannalta on vielä iso passivointiongelma ja turvallisuusriski. Testiartikkelia kuormitettiin 1500 sykliä 0,5 C nopeudella, jonka aikana kapasiteetti tippui 898 mAh/g:sta 644 mAh/g:hen, mikä vastaa 71,7% kapasiteetin säilymistä tai 0,028% kapasiteetin menetystä sykliä kohden. Korkeammilla 1 C ja 2 C nopeuksilla kestävyys oli huomattavasti heikompi, sillä 750 syklin jälkeen kapasiteeteista oli vastaavasti jäljellä 62,6% ja 56,1% (kuva 22).

Näiden tulosten saavuttamiseksi he käyttivät kahta kapselointimekanismia, joista toinen pyrki passivoimaan rakennetta ja toinen estämään haitallisia kemiallisia reaktioita. Ensin

rikki vuorattiin polymeerillä (polyvinyylipyrrolidoni – PVP), minkä jälkeen partikkelit käsiteltiin kaliumpermanganaatilla, josta tuloksena mangaanidioksidikuori. Hiukkasten keskimääräinen halkaisija prosessin lopuksi oli 300 nm. [49] Toisessa tutkimuksessa käytettiin ainoastaan PVP vuorausta ja tuloksena kohtuullinen 73,4% kapasiteetin säilyminen 500 syklin jälkeen (0,5 C nopeus, alun kapasiteetti 990 mAh/g) [50]. Kehitysasteet kapselointimenetelmissä ovat lupaavia, mutta kaupalliseen tuotantoon on vielä matkaa. Suurin osa nykyisistä kapselointimenetelmistä ovat hankalasti skaalattavissa teollisuuteen ja metallinen litium on vielä liian epästabiili käytännön anodiratkaisuksi.

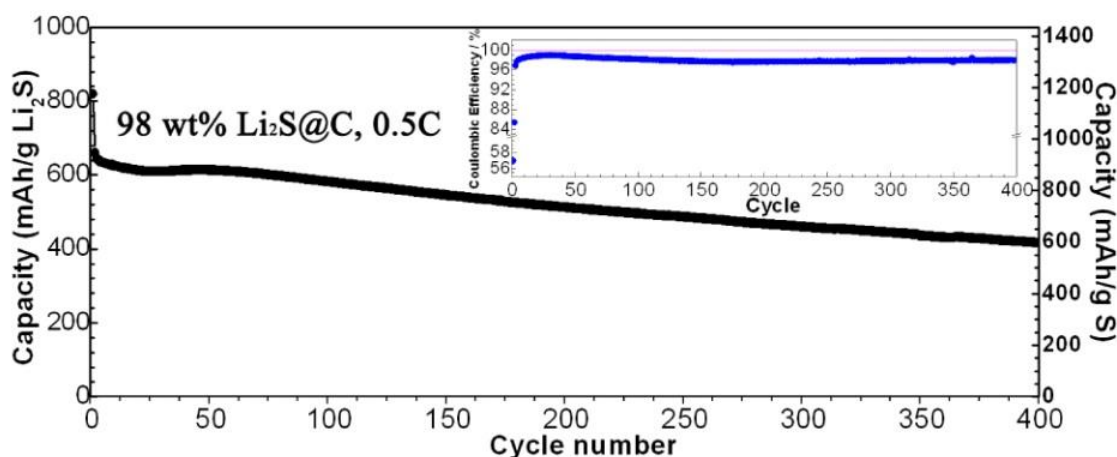


Kuva 22. Wang et al. rikkikatodin testaus. Vaaka-akselilla syklien määrä ja pysty-akselilla energiatiheys massan suhteen. Kuvassa a punaisella Coulombinen hyötysuhde. Kuvassa b nopeampia kuormitusnopeuksia 1,0 C (punainen) ja 2,0 C (sininen) [49].

Metallisen litiumin aiheuttamien komplikaatioiden vuoksi tutkimuksissa on myös kehitetty Li_2S -katodia käyttäviä akkuja. Tämä mahdollistaa vähemmän reaktiivisten hiilen ja piin käyttämisen anodissa. Li_2S kärsii kuitenkin muiden rikkikemioiden tapaan olemattomasta sähkönjohtavuudesta ja polysulfidien liukenemisesta elektrolyytteihin. Ratkaisuna näihin ongelmiin on tässäkin tapauksessa kokeiltu erilaisia hiilirakenteita. Wu et al. käyttivät moniseinäisiä hiilinanoputkia (MWCNT – multiwalled carbon nanotubes) [50], ja saavuttivat n. 90% kapasiteetin säilymisen 100 syklin aikana (0,2 C). Pääideana tutkimuksessa oli liuottaa Li_2S etanoliin, jotta nanoputkiin kiinnittyvät rikkipartikkelit olisivat

kooltaan yhtenäisiä ja sopivan pieniä. Nämä liuokset hehkutettiin 400 celsiusasteisessa argonkaapissa ja tuloksena saatujen akkujen kapasiteetit olivat 0,2 C nopeudella kuormitettaessa parhaimmillaan n. 600 mAh/g. Tutkimuksessa kokeiltiin sekä 10 wt-% että 20 wt-% nanoputkipitoisuuksia, joista 20 wt-% oli selvästi kestävämpi.

Esimerkkinä pallomaisesta kapseloinnista Nan et al. päällystivät Li_2S -partikkelit hiilellä (CVD metodi) [51], ja saavuttivat 659 mAh/g kapasiteetin (0,5 C), joka 400 syklin jälkeen oli 417 mAh/g (63% alkuperäisestä) (kuva 23). Tutkimuksessa kokeiltiin 5 wt-% ja 10 wt-% hiilipitoisuuksia, joista 10 wt-% osoittautui huomattavasti kestävämmäksi. Tulokset ovat hämmästyttävän hyviä varsinkin, kun otetaan huomioon tuotantoprosessin yksinkertaisuus ja täten hyvä potentiaalinen skaalautuvuus. Toki syklinkestävyyden menetys on vielä tässä vaiheessa paljon nopeampaa kuin kobolttioksidikatodeilla, mutta tulokset ovat vähintäänkin lupaavia.



Kuva 23. Hiilellä vuorattujen Li_2S -partikkeleiden testaus. Vaaka-akselilla syklien määrä ja pystyakselilla energiatiheys massan suhteen. [51]

Kaiken kaikkiaan rikki on lupaava katodimateriaali, jolla on laboratorio-olosuhteissa saavutettu kohtuullista kestävyttä. Turvallisuuteen, syklinkestävyyteen ja tuotantoprosessien skaalaamiseen tarvitaan vielä edistysaskeleita, jotta Li-S kemiat siirtyisivät reaali maailman sovelluksiin. Li-S akkujen mahdollistama kehitys energiatiheudessa on kuitenkin iso kannustin kehitykselle. Edellä esitettyjen Li-S prototyyppien 2.1 V jännite ja 1000 mAh/g kapasiteetti vastaisi 2100 Wh/kg energiatheyttä, johon verrattuna nykyisten katodien energiatheydet näyttäytyvät vaatimattomana. Esimerkiksi NCA-katodin käytännöllinen kapasiteetti (185 mAh/g, 3,7 V) vastaa n. 685 Wh/kg energiatheyttä [28].

3.4 Materiaalien korvaaminen edullisemmilla vaihtoehtoilla

Kolme akkujen hinnan määrittävää tekijää ovat:

- Materiaalien määrä
 - Energiatiheys
- Materiaalien hinta
 - Siirtyminen edullisempiin materiaaleihin, kaivostoiminnan tehostaminen
- Valmistuksen hinta
 - Tuotantoprosessien kehitys

Akkujen hinnan lasku varastointikapasiteetin suhteen on vuosina 2010-2017 ollut huimat 18% per vuosi [52, 53]. Tuotantomäärien kasvaessa prosessi on tehostunut ja materiaalien osuus kokonaiskustannuksista on noussut yhä suuremmaksi (60-80%) [26]. Täten materiaalikäytön optimointi on avainasemassa, joka käytännössä tarkoittaa energiatiheämpiä rakenteita tai edullisempia materiaaleja.

Katodimateriaaleista suurin vaikutus hintaan on koboltilla ja niinpä sen korvaaminen muilla aineilla on merkittävin valmistushintaa pienentävä tekijä. Koboltin korkea hinta johtuu muun muassa tuotantonäkymien epävarmuudesta, sillä nykyisellään 64% koboltituotannosta on peräisin Kongosta [54]. Yleisen epävakauden lisäksi Kongon kaivostointintaan liittyy humanitäärisiä ongelmia, kuten lapsityövoimaa ja huonoja työoloja [55]. Koboltin käyttöä voidaan onneksi vähentää siirtymällä esim. NCA-katodeihin, ja pidemmällä aikavälillä transitiometallit voidaan korvata kokonaan esim. rikillä (luku 3.3).

Yksi keskeinen tulevaisuuden kehityskohde on kehittää natriumvaihtoehtoja litiumin rinnalle. Litiumin osuus nykyisellään on vain muutamia prosentteja akun kokonaishinnasta, joten litiumin hinta voisi jopa kymmenkertaistua eikä se silti asettaisi ylitsepääsemätöntä hintaestettä litiumin käyttämiselle pääraaka-aineena [24]. Litium ei myöskään ole lähimainkaan ehtymässä, sillä vaikka akkutuotanto 20 kertaistuisi, niin litiumresursseja riittäisi silti n. 50 vuodeksi (luku 4.3). Litiumin korvaamista on kuitenkin relevanttia tutkia sen keskeisen roolin vuoksi. Litiumia ei voi vaihtaa akusta yhtä helposti kuin anodia tai katodia, koska koko systeemin toiminta elektrolyyttiä myöden on kehitetty litiumin ympärille. Litiumia ei ole loputtomasti ja niinpä, jos akuista haetaan laajan skaalan ratkaisua sekä transportaatioon että energiateollisuuteen, niin jossain vaiheessa litium käy vähiin.

Natriumakkujen suurin heikkous on niiden heikko syklinkestävyys sekä energiatiheys. Natriumilla on saavutettu vain n. 90 Wh/kg energiatiheys, joka jää kauaksi litiumpohjaisista (~300 Wh/kg). Pienenä natriumin lisäongelmana on akkukäyttöisten laitteiden jännitestandardit. Moni laite on optimoitu toimimaan välillä 3,0-4,2 V tai näiden jännitteiden monikertana. Natrium taas pääsee korkeimmillaankin vain 3,6 V jännitteeseen, johtuen aineiden pelkistymis- ja hapettumispotentiaaleista. Joitain hyviä puoliakin löytyy, kuten kyky sietää 0% varausta. Perinteisissä litiumionisysteemeissä matalat jännitteet altistavat

katodin yhteydessä olevan kuparin (virrankeräin) liukenemiselle. Nämä kupari-ionit kerrostuvat anodille dendriittisiksi verkkorakenteiksi, jotka altistavat oikosululle ja akun kuolemiselle [56].

Muihin akkujen pääkomponentteihin, kuten anodimateriaaleihin ja nestemäisiin elektrolyytteihin ei kohdistu riittävyyshuolia. Grafiittia ja orgaanisia karbonaatteja voidaan valmistaa synteettisesti niin paljon kuin tarve vaatii. Akkuihin optimoitu grafiitti (pieni hiutalekoko) on kuitenkin melko kallista ja esim. Berckmans et al. arvioivat grafiitin osuudeksi n. 20% valmistushinnasta [26]. Edullisemmalla anodilla tai tehokkaammalla grafiitin synteesisprosessilla olisi siis mahdollista alentaa tuotantokuluja merkittävästi.

4. AKKUJEN KANNATTAVUUS JA MATERIAALIT

4.1 Akkujen kannattavuus

4.1.1 Kannattavuus sähköverkoissa

Hyvä virstanpylväs akkujen kannattavuuden vertailemiseen on maakaasukäyttöiset säätövoimalat. Tällä hetkellä maakaasulla tuotettavan säätövoiman hinta on noin 12-15 snt/kWh [57] ja akkuihin varastoimisen hinta on n. 13 snt/kWh (1500 sykliä, 200 e/kWh). Syklikohtainen hinta riippuu kuitenkin suurelta osin akun kestävydestä ja esimerkiksi Tesla väittää, että heidän staattiset varastointiyksikkönsä kestävät nykyään 4000 sykliä, ja että sama teknologia pyritään tuomaan autoihin vuoden 2020 alkupuolella [58]. On lisäksi hyvä muistaa, että akkukeston testaus rajoitetaan yleensä 80% kapasiteettiin, mutta akku säilyy toimintakykyisenä yleensä vielä hyvän aikaa tämän rajapyykin jälkeen.



Kuva 24. Akkuja uusiutuvien tarpeisiin. Kuvassa Australiaan rakennettu akkukompleksi. [59]

Mitä tulee akkujen hintakehitykseen, niin Bloombergin raportin mukaan keskimääräinen (50 eri tuottajaa) akkujen valmistushinta vuonna 2017 oli 209 \$/kWh, mutta suurimmat tuottajat pystyvät tuottamaan tätä huomattavasti edullisemmin (esim. Tesla ~ 150 \$/kWh) [52, 60]. Paljoa alle 100 \$/kWh hintatason ei ole mahdollista päästä johtuen raaka-aineiden hinnoista. Jos mietitään syklikohtaisia hintoja, niin yhden varastointisyklin hinta 4000 sykliä kestäväällä akulla (150 \$/kWh) olisi vain n. 4 snt/kWh, joka olisi huomattavasti maakaasuvoimaloita edullisempi. Epävarmuustekijänä on, että näin pitkää käyttöikää on vaikea mallintaa laboratoriossa. Suurin rajoittava tekijä tällä hetkellä on kuitenkin tuotantokapasiteetti, ja niinpä markkinahinta on merkittävästi juoksevaa valmistuskustannusta korkeampi.

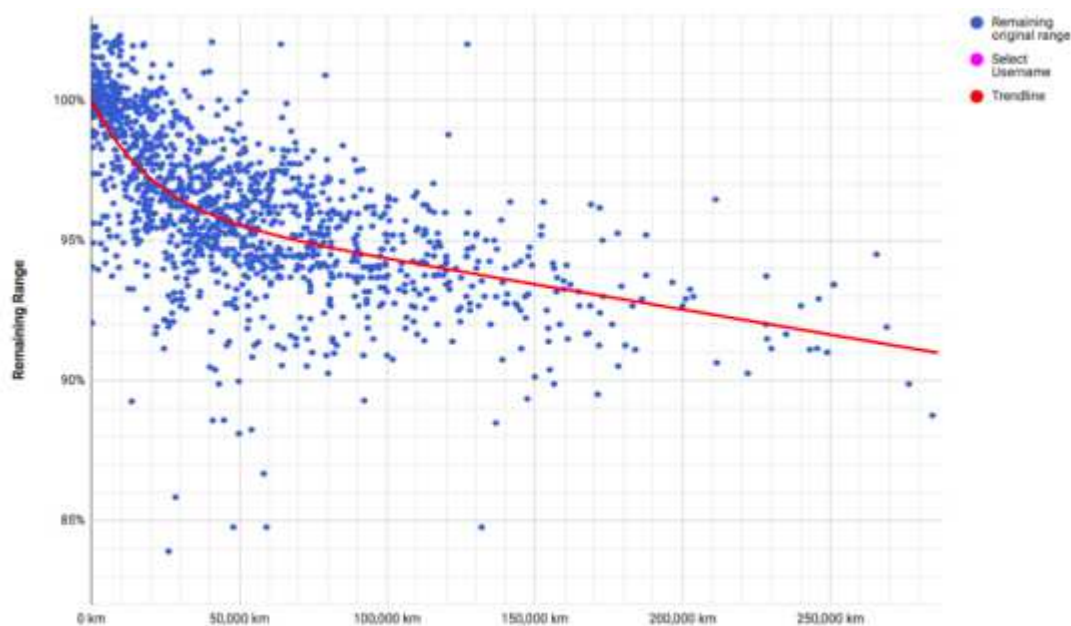
4.1.2 Kannattavuus autoteollisuudessa

Sähköverkkojen tapaan sähköautot tarvitsevat suuria akkuja, mutta sähkömoottori on hyötysuhteeltaan huomattavasti polttomoottoria parempi (~ 30% vs. ~ 85%). Jo nykyiselläänkin akkukäyttöisen sähköauton polttoainekustannukset ovat noin 5 kertaa pienemmät kuin niukasti kuluttavalla bensa-autolla ja vaikka akun valmistushinta integroidaan laskelmiin (konservatiivisesti 20snt/kWh), niin tulos on silti sähköautolle edullinen (taulukko 2). Laskelmassa sähkön hintana on käytetty 12 snt/kWh (sähkö + siirto suomalaiseen kotitalouteen) ja vastaavasti bensalle 1,4 e/l. Akun oletetaan kestävän 1000 sykliä, joka 50 kWh kokonaiskapasiteetilla tarkoittaa n. 400 000 kilometriä.

Taulukko 2. Polttoainekustannusten vertailu

	Sähköauto (12 kWh/100 km)	Akun hinta	Sähköauto kokonaishinta	Bensa-auto (5 l / 100 km)
Hinta 100 km	1,44 e	3,84 e	5,28 e	7,00 e
Hinta 20 000 km	288 e	768 e	1056 e	1400 e

Tässä huomataan akun koon suhde toimintasäteeseen sekä akun kestävyysajan auton elinkaaren aikana. Mikäli akku olisi pieni (esim. 20kWh), niin tällöin akku saattaisi kestää vain 150 000km ja todellisuudessa akun tuhoutuminen saattaisi olla vielä paljon tätä nopeampaa johtuen akun käyttötavasta. Pieni akku joudutaan todennäköisesti lataamaan paljon useammin täyteen, mikä saattaa jopa puolittaa akun käyttöiän (luku 2.6). Hintojen laskiessa ja energiatiheyksien noustessa yhä useamman sähköauton kapasiteetti on 50kWh tai yli. Käytännön esimerkkinä akkujen rakenteesta Model S:n 102,4kWh akkukompleksi (massa ~600 kg), joka koostuu 8256 akusta (100D) [12, 61]. Model S on myös yksi ainoista markkinoilla olevista sähköautoista, josta on olemassa pidemmän aikavälin käyttödataa (kuva 25). Data viittaisi siihen, että akun kestävyys tuskin muodostuu auton käyttöikää rajoittavaksi tekijäksi (keskimääräinen auton käyttöikä 265 000-320 000km [62]).



Kuva 25. Akkujen kestävyys Model S autoissa. Sinisellä yksittäiset datapisteet, punaisella trendiviiva. [63]

Kuten sanottua, niin puhelimissa ja Tesloissa käytettävät akut perustuvat samankaltaiseen transitiometallioksidikatodin ja grafiittianodin muodostamaan pariin. Teslan akkujen parmmuus piilee paremmassa elektrolyytissä sekä akkukompleksiin integroiduissa lämmönsäätelyjärjestelmässä (luvut 2.5-2.6). Lisäksi on mahdollista, että Tesla käyttää jonkinlaisia päällystystekniikoita (esim. grafeeni) tai muita rakenteellisia parannuksia, joilla he ovat onnistuneet vähentämään haitallisten reaktioiden määrää (luku 3.1).

Virallista testausdataa yksittäisistä Teslan akuista ei ole saatavilla, mutta jotkin yksityishenkilöt kertovat tehneensä testejä, jotka viittaisivat alle 20% degradaatioon 3000 syklin aikana, kun taas katodikemialtaan vastaavat Panasonicin akut menettivät 20% kapasiteetistaan jo 400 syklin jälkeen [64]. Nämä ovat kuitenkin lyhyellä latausvälillä toteutettuja testejä (esim. lataus-purkaussykli 2 h), joka ei vastaa reaalikäyttöä. Autoista saatava reaaliaikainen data viittaa 20% degradaation tulevan keskimäärin vastaan ~1500 syklin kohdalla [63].

Akkukäyttöiset autot ovat siis melko kilpailukykyisiä vastaaviin öljykäyttöisiin nähden. Todellinen kannattavuus riippuu kuitenkin paljon paikallisista tekijöistä, kuten polttoaineverotuksesta, ajoneuvoverotuksesta sekä sähkön hinnasta. Lisäksi mitä enemmän vuosittaisia ajokilometrejä, niin sen kannattavampaa sähköautoilu on. Yksi syy tähän on, että induktiomoottorit ovat periaatteessa polttomoottoareita kestävämpiä. Esimerkiksi Tesla raportoi suunnittelevansa ja testaavansa heidän moottorinsa kestävämpiä yli miljoonan mailin käyttöä [65]. Toisena syynä on, että akut kärsivät merkittävässä määrin passiivisesta degradaatiosta (aika-altistus, luku 2.6). Hyvin pidetty (lämpötilakontrolloitu, vajaan lataussykliä, luku 2.6) akku voi kestää suuren määrän kilometrejä. Esimerkiksi kuvassa 25 lähes kaikilla yli 200 000 km ajaneilla degradaatio on ainoastaan 5-10%. Kolmantena

syynä on, että sähköautojen korkeampi valmistushinta sekä heikompi varaosa-/korjaus-saatavuus heijastuu suurempaan vakuutustaakkaan. Tämän luvun laskelma myös koskee tilannetta, jossa henkilö päättää kahden uuden auton välillä. Eli valitako öljykäyttöinen vai vastaava sähköauto, joka on yleensä noin 10 000 euroa kalliimpi.

4.2 Akkujen potentiaalinen kysyntä

Litium akkujen tuotanto on räjähdysmäisessä kasvussa. Bloomberg raportoi globaalin akkutuotannon olevan n. 140 GWh/v, mutta lähivuosiksi on suunnitteilla 173 GWh, josta 75% (130 GWh) olisi tulossa Kiinaan [66]. Nämä tuotantoluvut ovat kuitenkin suhteellisen vaatimattomia, jos niitä verrataan esimerkiksi ajoneuvojen sähköistämiseen. Vuonna 2017 uusia henkilöautoja myytiin 86 miljoonaa [67], joiden korvaaminen 50 kWh sähköautoilla vastaisi 4300 GWh kapasiteettia.

Toisena vertailukohtana globaali sähkön tuotanto oli vuonna 2017 n. 25600 TWh, kulutus n. 21700 TWh ja uusiutuvien osuus tuotannosta n. 25% [68, 69]. Jos akkukapasiteettia olisi varastoimaan uusiutuvien keskimääräinen päivätuotanto, niin se tarkoittaisi 17500 GWh kapasiteettia. Nämä karkeat laskelmat kertovat meille potentiaalisen kysynnän suuruusluokista. Erityisesti transportaatiosektorin kysynnälle voi antaa painoarvoa, sillä akut ovat jo nyt moniin sovelluksiin kilpailukykyisiä. Jos sähköautot valloittaisivat 50% automarkkinasta, niin se tarkoittaisi karkeasti 2 TWh vuotuista tuotantoa, joka tarkoittaisi tuotannon 15 kertaistumista nykyiseen nähden.

4.3 Valmistusmateriaalien saatavuus ja hinta

Hyvä lähtökohta hinnan ja saatavuuden tutkimiseksi on selvittää halutun aineen osuus maankuoresta sekä sen markkinahinta (taulukko 3). Yleiskuva on, että akkuteollisuus on hallitseva koboltin ja litiumin kuluttaja. Muiden metallien kohdalla akkuteollisuuden osuus kysynnästä on pieni (nikkeli) tai marginaalinen (muut). Tulevaisuutta peilaten on myös syytä selvittää nykyiset reservit sekä potentiaaliset resurssit. Reserveilla tarkoitetaan niitä esiintymiä, jotka nykyisellä teknologialla olisivat suhteellisen kannattavasti hyödynnettävissä. Resursseilla taas tarkoitetaan osuutta, jonka jalostaminen on järkevästi mahdollista, mutta nykyteknologialla kaukana kannattavasta.

Taulukko 3. Materiaalien saatavuus [4, 70-72]

Aine	Osuus maankuoresta	Konaistuotanto vuonna 2017 (miljoonaa tonnia)	Reservit (miljoonaa tonnia)	Resurssit (miljoonaa tonnia)	Hinta (Alin – Ylin, viimeisen 5 vuoden ajalta) USD/kg
Li	1,80 e-5	0,043	16	53	4,4-16,5

Co	2,90 e-5	0,11	7,1	25 maan päällä, val- tamerten pohjissa 120 lisää	22-94
Ni	9,90 e-5	2,1	74	130 (1%+ Ni kon- sentraatio)	8,3-19,4
Al	8,00 e-2	60	-	55000	1,5-2,3
C	1,80 e-4	1,2	270	suuret	Riippuu hiutaleen koosta ja puhtaudesta – Akuissa käytettävä erittäin puhdas ja pie- nihiutaleinen grafiitti 5-20 USD/kg
Mn	1,06 e-3	16	680	suuret	1,6-2,3
Fe	6,2 e-2	-	-	-	0,058-0,13
Mg	2,76 e-2	1,1	suuret	suuret	4,7 (viiden vuoden keskiarvo)
Si	2,72 e-1	7400	-	-	0,5-2
Na	2,27 e-2	-	-	-	-

Näistä akkuteollisuuden osuus kokonaiskysynnästä on merkittävä litiumin (46%), kobol-
tin (49%) ja nikkelin (5%) kohdalla [72-74]. Kobolttireservit olisivat ehtymässä litiumia
nopeammin, mutta toisaalta koboltti on helpommin korvattavissa oleva aine kuin litium.
Esimerkiksi NCA-koostumuksessa nikkelin, koboltin ja alumiinin suhde on 8:1:1 ja joi-
denkin valmistajien kuten Teslan on onnistunut pienentämään koboltin suhteellista mää-
rää vielä näistäkin lukemista [75].

Litiumin korvaaminen on ongelmallisempaa, sillä natriumkemioiden elektrolyytit ja hai-
tallisten reaktioiden passivointi on vielä suhteellisen alkeellisella tasolla. Lisäksi litium
on fundamentaalisilta ominaisuuksiltaan (molekyylikoko, pelkistymispotentiali ym.) pa-
ras ratkaisu, jos akulta vaaditaan korkeaa energiatiheyttä.

Jos akkutuotanto kasvaisi 2 TWh:iin ja akkujen koostumus säilyisi samanlaisena, niin koboltti näyttäisi olevan suurin rajoittava tekijä. Nykyiset reservit riittäisivät alle kymmeneksi vuodeksi, kun taas nikkeliä ja litiumia olisi n. 40 vuodeksi (taulukko 4). Todellinen kulutus olisi luultavasti tätä jonkin verran pienempi energiatihedysten kasvun myötä saavuttujen raaka-ainehyötyjen vuoksi.

Taulukko 4. Tulevaisuuden raaka-ainenäköymät

Aine	Akkuihin kuluvat kriittiset raaka-aineet vuonna 2017 – vastaa noin 100GWh tuotantoa [76] (tuhatta tonnia)	2 TWh tuotanto	2 TWh tuotannon raaka-ainekulutuksen osuus reservistä	2 TWh tuotannon osuus resursseista
Litium	20	400	2,5%	0,75%
Koboltti	54	1080	15,2%	4,3%
Nikkeli	105	2100	2,8%	1,6%

Myös akkukäyttöön tarkoitetun grafiitin tuotanto saattaa toimia pullonkaulana, vaikka hiilestä raaka-aineena ei ole puutetta. Kaikki grafiitti ei ole yhdenvertaista, sillä grafiitin kelpoisuus akkuihin määräytyy sen rakennusmuotojen koon mukaan. Grafiittia tuotetaan myös synteettisesti, jolloin hiutalekoko on optimaalisen pieni, mutta synteettinen valmistus on kalliimpaa kuin luonnollisten esiintymien kaivaminen. [77]

Koboltin osuus näyttäytyy laskelmassa korostetusti, sillä käytännössä suuren skaalan akkutuotanto tulee keskittymään yhä enemmän nikkeliin johtuen sen paremmasta saatavuudesta ja halvasta hinnasta. Täten itseasiassa nikkeli saattaa olla pitkällä aikavälillä merkittävä rajoittava tekijä. Ruostumattoman teräksen ja muiden teräseosten valmistukseen käytetään nykyisellään noin 1,5 miljoonaa tonnia nikkeliä vuodessa ja mikäli akkutuotanto tuo tähän 2 miljoonan tonnin lisärasitteen, niin se tarkoittaisi nykyisten nikkelireservien ehtymistä jo 25 vuodessa. Tämä ei kuitenkaan ota huomioon kierrätyksestä saatavaa nikkeliä, sillä esimerkiksi USA:n kuluttamasta nikkelistä 39% (90 000 tonnia) tuotettiin kierrättämällä (teräksestä) [72].

Jos litiumakuilla haluttaisiin varastoida uusiutuvaa energiaa isossa mittakaavassa, niin yksi virstanpylväs on kaikkien uusiutuvien päivittäinen tuotanto, joka on nykyisellään 17,5 TWh. Akkujen käyttöikä olisi luultavasti n. 10 vuotta, jolloin kapasiteetin ylläpitä-

minen tarkoittaisi noin 2 TWh vuosituotantoa. Tulevaisuudessa uusiutuvien määrä oletettavasti nousee, mikä lisää kysyntää, mutta samanaikaisesti akkujen käyttöikä tulee luultavasti pidentymään vähentäen uusimistarvetta.

4 TWh (2 TWh autoihin + 2 TWh sähköverkkoon) tuotantokapasiteetti asettaisi raaka-ainevarojen riittävyyden uuteen valoon ja käytännössä tämän tason tuotanto ei olisi nykyteknologialla kestävä, sillä se söisi nikkeli-reservit 15 vuodessa ja litium-reservit 20 vuodessa. Toki tämän jälkeen on vielä vaikeammin käsiteltävissä olevia mineraalilähteitä, mutta 4 TWh tuotanto kuluttaisi nekin suhteellisen lyhyellä aikajänteellä.

Vaihtoehtoisesti materiaaleja voidaan kierrättää käytetyistä akuista. Foster et al. tutkimuksessa arvioitiin kierrätys voitolliseksi, jos sen kulut pienentyisivät kauttaaltaan 58,4% (operationaalinen, kuljetus, käsittely) tai jos esim. litiumsuolojen hinnat nousisivat 20-kertaisiksi [78]. Laskelmissa käytettiin myös muutamia optimistisia oletuksia, kuten 100% saanto kierrätysprosessista. Huang et al. käsittelevät erilaisia kierrätysprosesseja sinänsä ja toteavat, että nykyiset kierrätyskeinot vaativat kalliita reagensseja ja ovat luonteeltaan monimutkaisia [79]. Lopputuotteisiin jäävät epäpuhtaudet (puhtaus useimmissa prosessityypeissä >97%) saattavat myös johtaa jonkin verran heikompaan suorituskykyyn verrattuna uusiin materiaaleihin. Esiteltyjen prosessien saannot olivat kuitenkin erinomaisia, joten periaatteessa samaa ainetta olisi mahdollista kierrättää lähes ikuisesti. Kierrätys on ideana houkutteleva, mutta nykyisellään kierrätystä kannattavampi vaihtoehto on uusien akkukompleksien osittain [78]. Yleensä akkuyksikön kuoleminen johtuu muutamasta yksittäisestä akusta. Täten kompleksin elinikää voidaan pidentää korvaamalla heikoimmassa kunnossa olevat akut (esim. 10%) uusilla.

Yleisesti voidaan todeta, että luonnon raaka-ainevarat ovat akkutuotannon kannalta merkittävä, mutta ei hälyttävä tulevaisuudennäkymiä rajoittava tekijä. Nykyteknologialla suhteellisen kannattavasti jalostettavissa olevia esiintymiä riittää luultavasti ainakin 30 vuodeksi, joka antaa melko turvallisen aikapuskurin uusien energianvarastointimenetelmien ja akkukemioiden kehittelylle. Yhtäkään litiumpohjaista akkua ei ollut vielä markkinoilla 30 vuotta sitten, ja samalla tavoin on odotettavissa, että 2050 käytössä on teknologioita, jotka ovat nykyään vasta kehityspolkunsa alussa.

5. YHTEENVETO

Litiumioniakkujen kysyntä on viime vuosina kasvanut räjähdysmäisesti ja markkina on vastannut tilanteeseen nopealla kehityksellä. Suurin osa tuoreesta kysynnästä kytkeytyy akkujen kestävyyttä priorisoiviin sovelluksiin, kuten sähköautoihin ja energianvarastointiin. Kestävyudessa onkin viime vuosina saavutettu suhteellisesti suurimmat kehitysaskeleet. Vaatimattomista parin sadan syklinkestävyyksistä on noustu reilusti yli tuhanteen sykliin ja Tesla raportoi heidän energiapuolen tuotteiden kykenevän jopa 4000 sykliin [58]. Samaan aikaan akkujen valmistuskustannukset ovat pudonneet parhaimmillaan n. 150 \$/kWh tasolle [52]. Tällainen hintataso haastaa kannattavuudessaan muun muassa maakaasukäyttöiset säätövoimalat. Akkutuotannon kasvattaminen ei kuitenkaan ole aivan yksinkertaista, sillä muun muassa raaka-ainetuotannon lisäys ottaa aikansa.

Akkukemioiden kehitys on vedenjakajalla, sillä nykyiset akut ovat energiatiheydeltään melko lähellä niiden käytännöllistä ylärajaa, mutta uudet katodit ja anodit ovat vielä kalliita sekä suhteellisen epästabiileja. Korkeita energiatihyksiä mahdollistavien aineiden kaksi pääongelmaa ovat (1) reaktiivisuus ja (2) suuret tilavuuden muutokset. Lupaavimmat ratkaisut näihin ovat passivoivien nanorakenteiden sekä parempien elektrolyyttien kehitys. Nanorakenteita käyttämällä on onnistuttu valmistamaan melko kestäviä elektrodeja, joista osa olisi ominaisuuksiensa puolesta valmiita käytäntöön. Lanseerausta kuitenkin rajoittaa tuotantostrategioiden huono skaalautuvuus ja kalleus.

Katodien merkitys kehityksessä korostuu, sillä niiden energiatiheys on nykyään vain noin puolet anodien vastaavasta. Kaikki horisontissa näkyvät korkean energiatihyden katodit ovat kuitenkin valitettavan epävakaita. Näistä ongelmallisista vaihtoehtoista lupaavin lieenee rikki, jolla on puolikennotestissä demonstroitu vakaata toimintaa tuhannen syklin paremmalle puolelle. Kuten moni muukin eksoottinen vaihtoehto, niin myös rikki tarvitsisi seurakseen nanokomposiitin tilavuudenmuutosten ja huonon sähkönjohtavuuden vuoksi. Lisähaastetta tuo kennoreaktion välituotteiden tendenssi liueta nykyisiin elektrolyytteihin.

Suhteellisen kypsiä anodivaihtoehtoja on tarjolla useampi, mutta niitä kaikkia yhdistää samat sähkönjohtavuuteen ja tilavuudenmuutoksiin liittyvät ongelmat. Ratkaisuina on jälleen esitetty monenlaisia nanorakenteita, joilla on päästy hyviin tuloksiin sekä puolikkaan että täyden kennon testeissä. Elektrodiin huokoisuuden vuoksi tilavuudellinen energiatiheys ei kuitenkaan ole mullistavasti grafiittia parempi, minkä vuoksi kannustimet uusien prosessiteknologioiden kehittämiseksi eivät ole järin suuret.

Toiminnan, rakenteen ja kehityksen lisäksi työssä on analysoitu akkujen kysyntähorisonttia sekä valmistuksen kuluttamia raaka-ainevaroja. Autoteollisuuden muuntuminen säh-

köiseksi tarkoittaisi vähintäänkin akkutuotannon kymmenkertaistumista nykyisestä. Tämän kokoluokan tuotanto tarkoittaisi, että nykyiset raaka-ainereservit riittäisivät noin 30 vuodeksi, joka antaa kohtuullisen aikapuskurin kehittää uusia akkukemioita. Kysyntälanteen kärjistyessä myös kierrätys on mahdollinen vaihtoehto raaka-aineiden hankkimiseksi. Nykyisten kierrätysmenetelmien saanto on korkea, mutta ne vaativat kalliita reagensseja sekä monimutkaisia prosesseja, mikä rajoittaa niiden kannattavuutta.

LÄHTEET

- [1] ”BP Statistical Review of World Energy 2018”. BP, kesä-2018.
- [2] W. Qi, J. G. Shapter, Q. Wu, T. Yin, G. Gao, ja D. Cui, ”Nanostructured anode materials for lithium-ion batteries: principle, recent progress and future perspectives”, *J. Mater. Chem. A*, vsk. 5, nro 37, ss. 19521–19540, 2017.
- [3] J. Dahn, *Why do Li-ion Batteries die ? and how to improve the situation?* English for Science, 2013.
- [4] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, ja G. Yushin, ”Li-ion battery materials: present and future”, *Materials Today*, vsk. 18, nro 5, ss. 252–264, kesä 2015.
- [5] C. M. Julien, A. Mauger, K. Zaghib, ja H. Groult, ”Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries”, *Inorganics* 2, vsk. 2014, nro 1, ss. 132–154.
- [6] Q. S. Wang, J. H. Sun, C. H. Chen, ja X. M. Zhou, ”Thermal properties and kinetics study of charged LiCoO₂ by TG and C80 methods”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vsk. 92, nro 2, s. 563, kesä 2008.
- [7] P. M. Panchmatia, A. R. Armstrong, P. G. Bruce, ja M. S. Islam, ”Lithium-ion diffusion mechanisms in the battery anode material Li_{1+x}V_{1-x}O₂”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vsk. 16, nro 39, ss. 21114–21118, 2014.
- [8] P. Jeevan-Kumar, K. Jayanth-Babu, O. M. Hussain, ja C. M. Julien, ”RF-sputtered LiCoO₂ thick films: microstructure and electrochemical performance as cathodes in aqueous and nonaqueous microbatteries”, *Ionics*, vsk. 19, nro 3, ss. 421–428, maaliskuu 2013.
- [9] K. Persson *ym.*, ”Lithium Diffusion in Graphitic Carbon”, *J. Phys. Chem. Lett.*, vsk. 1, nro 8, ss. 1176–1180, huhtikuu 2010.
- [10] N. Kamaya *ym.*, ”A lithium superionic conductor”, *Nature Materials*, vsk. 10, s. 682, heinäkuu 2011.
- [11] C. Sun, J. Liu, Y. Gong, D. P. Wilkinson, ja J. Zhang, ”Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries”, *Nano Energy*, vsk. 33, ss. 363–386, maaliskuu 2017.
- [12] J. Hughes, ”Pics and Info: Inside the Tesla 100kWh Battery Pack”, 24-tammikuuta-2017.
- [13] I. Cowie, ”All About Batteries, Part 12: Lithium Titanate (LTO)”, *Electronical Engineering Times*, 21-tammikuuta-2015. [Verkossa]. Saatavissa: https://www.eetimes.com/author.asp?section_id=36&doc_id=1325358.
- [14] J. R. Croy, A. Abouimrane, ja Z. Zhang, ”Next-generation lithium-ion batteries: The promise of near-term advancements”, *MRS Bulletin*, vsk. 39, nro 5, ss. 407–415, 2014.
- [15] J. Xia, L. Ma, ja J. R. Dahn, ”Improving the long-term cycling performance of lithium-ion batteries at elevated temperature with electrolyte additives”, *Journal of Power Sources*, vsk. 287, ss. 377–385, 2015.
- [16] D. Y. Wang, N. N. Sinha, R. Petibon, J. C. Burns, ja J. R. Dahn, ”A systematic study of well-known electrolyte additives in LiCoO₂/graphite pouch cells”, *Journal of Power Sources*, vsk. 251, ss. 311–318, 2014.
- [17] F. Zheng, M. Kotobuki, S. Song, M. On Lai, ja L. Lu, ”Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries”, *Journal of Power Sources*, vsk. 389, ss. 198–213, kesä 2018.

- [18] C. Isidore, "Are electric cars more likely to catch fire?", *CNN Money*, 17-touko-2018. [Verkossa]. Saatavissa: <https://money.cnn.com/2018/05/17/news/companies/electric-car-fire-risk/index.html>.
- [19] J. Schnell *ym.*, "All-solid-state lithium-ion and lithium metal batteries – paving the way to large-scale production", *Journal of Power Sources*, vsk. 382, ss. 160–175, 2018.
- [20] S. Saxena, C. Hendricks, ja M. Pecht, "Cycle life testing and modeling of graphite/LiCoO₂ cells under different state of charge ranges", *Journal of Power Sources*, vsk. 327, ss. 394–400, syys 2016.
- [21] M. Ecker *ym.*, "Calendar and cycle life study of Li(NiMnCo)O₂-based 18650 lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources, Volume 248*, p. 839–851., vsk. 248, ss. 839–851, helmi 2014.
- [22] T. Waldmann, M. Wilka, M. Kasper, M. Fleischhammer, ja M. Wohlfahrt-Mehrens, "Temperature dependent ageing mechanisms in Lithium-ion batteries – A Post-Mortem study", *Journal of Power Sources*, vsk. 262, ss. 129–135, syys 2014.
- [23] L. Su *ym.*, "Identifying main factors of capacity fading in lithium ion cells using orthogonal design of experiments", *Applied Energy*, vsk. 163, ss. 201–210, helmi 2016.
- [24] R. E. Ciez ja J. F. Whitacre, "The cost of lithium is unlikely to upend the price of Li-ion storage systems", *Journal of Power Sources*, vsk. 320, ss. 310–313, heinä 2016.
- [25] C.-X. Zu ja H. Li, "Thermodynamic analysis on energy densities of batteries", *Energy Environ. Sci.*, vsk. 4, nro 8, ss. 2614–2624, 2011.
- [26] G. Berckmans, "Cost Projection of State of the Art Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles Up to 2030", *Energies*, vsk. 10, syys 2017.
- [27] S. Goriparti, E. Miele, F. D. Angelis, E. D. Fabrizio, R. P. Zaccaria, ja C. Capiglia, "Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries", *Journal of Power Sources*, vsk. 257, ss. 421–443, 2014.
- [28] R. Dash ja S. Pannala, "Theoretical Limits of Energy Density in Silicon-Carbon Composite Anode Based Lithium Ion Batteries", *Scientific Reports*, vsk. 6, s. 27449, kesä 2016.
- [29] H.-L. Zhang *ym.*, "Electrochemical performance of pyrolytic carbon-coated natural graphite spheres", *Carbon*, vsk. 44, nro 11, ss. 2212–2218, syys 2006.
- [30] I. H. Son *ym.*, "Silicon carbide-free graphene growth on silicon for lithium-ion battery with high volumetric energy density", *Nature Communications*, vsk. 6, s. 7393, kesä 2015.
- [31] L. Qie *ym.*, "Nitrogen-Doped Porous Carbon Nanofiber Webs as Anodes for Lithium Ion Batteries with a Superhigh Capacity and Rate Capability", *Advanced Materials*, vsk. 24, ss. 2047–50, huhti 2012.
- [32] J. Sun, H. Liu, X. Chen, D. G Evans, W. Yang, ja X. Duan, "Carbon Nanorings and Their Enhanced Lithium Storage Properties", *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, vsk. 25, helmi 2013.
- [33] N. Liu *ym.*, "A pomegranate-inspired nanoscale design for large-volume-change lithium battery anodes", *Nature Nanotechnology*, vsk. 9, s. 187, helmi 2014.
- [34] L. Leveau, B. Laïk, J.-P. Pereira-Ramos, A. Gohier, P. Tran-Van, ja C.-S. Cojocaru, "Silicon nano-trees as high areal capacity anodes for lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, vsk. 316, ss. 1–7, 2016.
- [35] C. K. Chan *ym.*, "High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires", *Nature Nanotechnology*, vsk. 3, s. 31, joulu 2007.

- [36] H. Wu *ym.*, "Stable cycling of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid–electrolyte interphase control", *Nature Nanotechnology*, vsk. 7, s. 310, maaliskuu 2012.
- [37] F.-W. Yuan, H.-J. Yang, ja H.-Y. Tuan, "Alkanethiol-Passivated Ge Nanowires as High-Performance Anode Materials for Lithium-Ion Batteries: The Role of Chemical Surface Functionalization", *ACS Nano*, vsk. 6, nro 11, ss. 9932–9942, marraskuuta 2012.
- [38] "Germanium price", *Rotometals*. [Verkossa]. Saatavissa: <https://www.rotometals.com/germanium-ingot-99-99-pure-1-kg-ingot>.
- [39] Q. Tian, Y. Tian, Z. Zhang, L. Yang, ja S. Hirano, "Facile synthesis of ultrasmall tin oxide nanoparticles embedded in carbon as high-performance anode for lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, vsk. 269, ss. 479–485, joulukuuta 2014.
- [40] S. Li *ym.*, "High-rate aluminium yolk-shell nanoparticle anode for Li-ion battery with long cycle life and ultrahigh capacity", *Nature Communications*, vsk. 6, s. 7872, elokuuta 2015.
- [41] R. Wang, C. Xu, J. Sun, ja L. Gao, "Three-Dimensional Fe₂O₃ Nanocubes/Nitrogen-doped Graphene Aerogels: Nucleation Mechanism and Lithium Storage Properties", *Scientific Reports*, vsk. 4, s. 7171, marraskuuta 2014.
- [42] H. Guan *ym.*, "CoO octahedral nanocages for high-performance lithium ion batteries", *Chemical communications (Cambridge, England)*, vsk. 48, ss. 4878–80, huhtikuuta 2012.
- [43] V. Aravindan, P. Suresh Kumar, J. Sundaramurthy, W. C. Ling, S. Ramakrishna, ja S. Madhavi, "Electrospun NiO nanofibers as high performance anode material for Li-ion batteries", *Journal of Power Sources*, vsk. 227, ss. 284–290, huhtikuuta 2013.
- [44] J. Li, S. Xiong, X. Li, ja Y. Qian, "A facile route to synthesize multiporous MnCo₂O₄ and CoMn₂O₄ spinel quasi-hollow spheres with improved lithium storage properties", *Nanoscale*, vsk. 5, nro 5, ss. 2045–2054, 2013.
- [45] D. Yang *ym.*, "Synthesis of Cobalt Phosphides and Their Application as Anodes for Lithium Ion Batteries", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vsk. 5, nro 3, ss. 1093–1099, helmikuuta 2013.
- [46] C. Xu *ym.*, "Controlled Soft-Template Synthesis of Ultrathin C@FeS Nanosheets with High-Li-Storage Performance", *ACS Nano*, vsk. 6, nro 6, ss. 4713–4721, kesäkuuta 2012.
- [47] R. Zou *ym.*, "Cobalt nickel nitride coated by a thin carbon layer anchoring on nitrogen-doped carbon nanotube anodes for high-performance lithium-ion batteries", *J. Mater. Chem. A*, vsk. 6, nro 40, ss. 19853–19862, 2018.
- [48] F. Gschwind *ym.*, "Fluoride ion batteries: Theoretical performance, safety, toxicity, and a combinatorial screening of new electrodes", *Journal of Fluorine Chemistry*, vsk. 182, ss. 76–90, helmikuuta 2016.
- [49] X. Wang *ym.*, "Structural and chemical synergistic encapsulation of polysulfides enables ultralong-life lithium–sulfur batteries", *Energy Environ. Sci.*, vsk. 9, nro 8, ss. 2533–2538, 2016.
- [50] F. Wu, A. Magasinski, ja G. Yushin, "Nanoporous Li₂S and MWCNT-linked Li₂S powder cathodes for lithium-sulfur and lithium-ion battery chemistries", *J. Mater. Chem. A*, vsk. 2, nro 17, ss. 6064–6070, 2014.
- [51] C. Nan, Z. Lin, H. Liao, M.-K. Song, Y. Li, ja E. J. Cairns, "Durable Carbon-Coated Li₂S Core–Shell Spheres for High Performance Lithium/Sulfur Cells", *J. Am. Chem. Soc.*, vsk. 136, nro 12, ss. 4659–4663, maaliskuu 2014.

- [52] J. Hampstead, "Has Tesla hit a wall on battery cost improvements?", *FreightWaves*. [Verkossa]. Saatavissa: <https://www.freightwaves.com/news/2018/2/28/has-tesla-hit-a-wall-on-battery-cost-improvements>. [Viitattu: 02-syys-2019].
- [53] C. Curry, "Lithium-ion Battery Costs and Market", 05-heinä-2017. [Verkossa]. Saatavissa: <https://data.bloomberglp.com/bnef/sites/14/2017/07/BNEF-Lithium-ion-battery-costs-and-market.pdf>.
- [54] "US Geological Survey. (March 1, 2019). Distribution of cobalt production worldwide in 2018 by country", *Statista*. [Verkossa]. Saatavissa: <https://www.statista.com/statistics/270446/cobalt-producing-countries-distribution/>. [Viitattu: 02-syys-2019].
- [55] "Mining industry of the Democratic Republic of the Congo", *Wikipedia*. 14-eloku-2019.
- [56] D. Ouyang, M. Chen, J. Liu, R. Wei, J. Weng, ja J. Wang, "Investigation of a commercial lithium-ion battery under overcharge/over-discharge failure conditions", *RSC Adv.*, vsk. 8, nro 58, ss. 33414–33424, 2018.
- [57] H. Trabish, "A user's guide to natural gas power plants", *UtilityDive*, 06-touko-2014. .
- [58] *Tesla Autonomy Day*. 2019.
- [59] "Tesla Power Packs in Australia image", *TechNews*, 2017. [Verkossa]. Saatavissa: <http://img.technews.tw/wp-content/uploads/2017/07/10094618/Tesla-Power-pack.jpg>.
- [60] F. Lambert, "Electric vehicle battery cost dropped 80% in 6 years down to \$227/kWh - Tesla claims to be below \$190/kWh", *Electrek*, 30-tammi-2017. [Verkossa]. Saatavissa: <https://electrek.co/2017/01/30/electric-vehicle-battery-cost-dropped-80-6-years-227kwh-tesla-190kwh/>. [Viitattu: 02-syys-2019].
- [61] T. Network, "Tesla Model S Weight Distribution", *TESLARATI*, 19-heinä-2013. .
- [62] "Car Life Expectancy", *WheelZine*. [Verkossa]. Saatavissa: <https://wheelzine.com/car-life-expectancy>. [Viitattu: 02-syys-2019].
- [63] Steinbuch, "Tesla Model S battery degradation data", *Steinbuch*, 24-tammi-2015. .
- [64] F. Lambert, "Tesla battery cell breakdown shows what is inside and difference with Panasonic's regular cells", *Electrek*, 22-maalisku-2017. .
- [65] R. Stumpf, "Tesla Shows off Model 3 Drive Unit after One Million Miles of Driving", *The Drive*. [Verkossa]. Saatavissa: <https://www.the-drive.com/news/24242/tesla-shows-off-model-3-drive-unit-after-one-million-miles-of-driving>. [Viitattu: 02-syys-2019].
- [66] "The Swift Rise of a Chinese Battery Giant", *Bloomberg.com*, 01-helmi-2018.
- [67] W. C. Br ja R. the G. C. M. says, "Global car sales analysis 2017", *carsalesbase.com*, 23-helmi-2018. .
- [68] "Renewables in Electricity Production | Statistics Map by Region | Enerdata". [Verkossa]. Saatavissa: <https://yearbook.enerdata.net/renewables/renewable-in-electricity-production-share.html>. [Viitattu: 02-syys-2019].
- [69] "Electricity Production Data | World Electricity Statistics | Enerdata". [Verkossa]. Saatavissa: <https://yearbook.enerdata.net/electricity/world-electricity-production-statistics.html>. [Viitattu: 02-syys-2019].
- [70] "InfoMine - Mineral prices", *Infomine*. [Verkossa]. Saatavissa: <http://www.infomine.com/>. [Viitattu: 02-syys-2019].
- [71] "Manganese Price 2019 [Updated Daily]", *Metalary*. .
- [72] United States Geological Survey, "Mineral Commodity Summaries". [Verkossa]. Saatavissa: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/mineral-commodity-summaries>. [Viitattu: 02-syys-2019].

- [73] "Industry Overview - Cobalt Industry". [Verkossa]. Saatavissa: http://www.invest-com.com/industry_overview/cobalt/cobalt_industry_19Jun2018.htm. [Viitattu: 02-syys-2019].
- [74] Norilsk Nickel, "Distribution of primary nickel consumption worldwide in 2018, by industry". [Verkossa]. Saatavissa: <https://www.statista.com/statistics/545041/distribution-of-nickel-consumption-worldwide-by-industry/>. [Viitattu: 02-syys-2019].
- [75] "Tesla's Cobalt Usage To Drop From 3% Today To 0%, Elon Commits", *CleanTechnica*, 17-kesä-2018. [Verkossa]. Saatavissa: <https://cleantech-nica.com/2018/06/17/teslas-cobalt-usage-to-drop-from-3-today-to-0-elon-com-mits/>. [Viitattu: 02-syys-2019].
- [76] B. M. Intelligence, "Rise of the lithium ion battery megafactories: what does 2018 hold?", *Benchmark Mineral Intelligence*, 11-joulu-2017. .
- [77] "Graphite 101", *Focus Graphite*. [Verkossa]. Saatavissa: <http://www.focusgraphite.com/technology/>. [Viitattu: 02-syys-2019].
- [78] M. Foster, P. Isely, C. Robert Standridge, ja M. Mehedi Hasan, "Feasibility assessment of remanufacturing, repurposing, and recycling of end of vehicle application lithium-ion batteries", *Journal of Industrial Engineering and Management*, vsk. 7, ss. 698–715, kesä 2014.
- [79] B. Huang, Z. Pan, X. Su, ja L. An, "Recycling of lithium-ion batteries: Recent advances and perspectives", *Journal of Power Sources*, vsk. 399, ss. 274–286, 2018.